DIORGANYLPHOSPHINATO–KOMPLEXE VON RHENIUM (I)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Henning Oetjen
aus Köln

1977

77 415

DIORGANYLPHOSPHINATO–KOMPLEXE VON RHENIUM (I)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Henning Oetjen
aus Köln

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	1. Juli 1977
Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Lindner ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner,
möchte ich sowohl für die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit als auch für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen besonders herzlich danken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. J. Strähle und seinen Mitarbeitern Dr. M. Weishaupt und Dr. K.-P. Lörcher für ihre stete Bereitschaft, mir bei der Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse mit sehr viel Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523707_0064

Meinen lieben Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung und Problemstellung 1

ALLGEMEINER TEIL 6

I. Bis[tetracarbonyl(μ-diorganylphosphinato)-rhenium(I)]-Komplexe 6

I.1. Darstellung und Eigenschaften 6

I.2. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 1o

II. Kristall- und Molekülstruktur von Bis[tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)rhenium(I)] ...15

II.1. Vorbemerkungen 15

II.2. Experimentelles und Kristalldaten 15

II.3. Beschreibung der Struktur 17

III. Das Verhalten von Phosphinsäuren gegnüber $Re_2(CO)_{10}$, ein Weg zur Darstellung von Tricarbonyl(diorganylphosphinato)-Komplexen des Rheniums 33

III.1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ 33

III.2. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 36

III.3. Darstellung und Eigenschaften von Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)-Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ 39

III.4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 4o

IV. Das Verhalten der polymeren Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ gegenüber ein- und zweizähnigen Liganden unterschiedlicher π-Acceptorstärke 43

IV.1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; L = $P(C_6H_5)_3$, diphos; n = 2 oder ∞) 45

IV.2. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 47

IV.3. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $R_2PO_2Re(CO)_3L$ und $[R'_2PO_2Re(CO)_2L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; R' = CH_3; L = diphos; n =).51

IV.4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 52

IV.5. Darstellung und Eigenschaften von $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$.....56

IV.6. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 57

V. ^{31}P-NMR-Spektren einiger ausgewählter Phosphinato-Komplexe des Rheniumcarbonyls....6o

ALLGEMEINER TEIL.....66

1. Allgemeine Vorbemerkungen.....66

1.1. Arbeitsmethodik.....66

1.2. Darstellung des Ausgangsmaterials.....66

1.3. Bemerkungen zu den Analysen.....67

1.4. Bemerkungen zu den Messungen.....67

2. Darstellung von Diorganylphosphinato-Komplexen des Rhenium(I).....68

2.1. Bis[tetracarbonyl(μ-diorganylphosphinato)-rhenium(I)].....68

2.1.1. Bis[tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)-rhenium(I)].....68

2.1.1.1. Aus $BrRe(CO)_5$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$.....68

2.1.1.2. Aus $BrRe(CO)_4{}_2$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$.....68

2.1.1.3. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und CO.....69

2.1.1.4. Aus $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3{}_n$ und CO.....69

2.1.2. Bis[tetracarbonyl(μ-dimethylphosphinato) rhenium(I)].....7o

2.2. Darstellung der Solvens-Addukt-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ 7o

2.2.1.1. Polymeres Tricarbonyl(μ-diphenyphosphinato)tetrahydrofuranrhenium(I) 7o

2.2.1.2. Polymeres Tricarbonyl(dioxan)μ-diphenylphosphinatorhenium(I) 7o

2.2.1.3. Polymeres Aceton(tricarbonyl)μ-diphenylphosphinatorhenium(I) 71

2.2.2. Polymeres Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)tetrahydrofuranrhenium(I) 71

2.3. Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ 72

2.3.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)rhenium(I) .. 72

2.3.1.1. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n$ 72

2.3.1.2. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ 72

2.3.1.3. Aus $BrRe(CO)_5$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ 72

2.3.2. Tricarbonyl(dimethylphosphinato)rhenium(I) .. 73

2.4. Darstellung der Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato)rhenium(I)triphenylphosphin-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ 73

2.4.1. Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato)triphenylphosphinrhenium(I) 73

2.4.1.1. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und $P(C_6H_5)_3$ 73

2.4.1.2. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $P(C_6H_5)_3$ 73

2.4.2. Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)triphenylphosphinrhenium(I) 74

2.5. Darstellung der Tricarbonyl(diorganylphosphinato) rhenium(I)diphos-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$

2.5.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)-μ-1,2-bis-(diphenylphosphin)äthanrhenium(I) 74

2.5.2. Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)1,2-bis-(diphenylphosphin)äthanrhenium(I).....75

2.6. Darstellung der monomeren Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)diphos-Komplexe $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos.....75

2.6.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrehnium(I).....75

2.6.2. Tricarbonyl(dimethylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I).....76

2.7. Polymeres Dicarbonyl(μ-dimethylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I).....76

2.8. Darstellung der Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-Diorganylphosphinato-Komplexe $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$

2.8.1. Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-diphenylphosphinat.....77

2.8.2. Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-dimethylphosphinat.....77

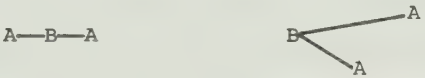
ZUSAMMENFASSUNG.....78

LITERATURVERZEICHNIS.....82

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit dem Verhalten von Drei-Zentren-Systemen gegenüber Nebengruppenmetallen in niedrigen Oxidationsstufen beschäftigen. Dabei steht vor allem die Frage der Fixierung solcher Liganden an Koordinationszentren im Vordergrund.

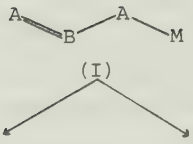
Ein aus drei Atomen bestehendes System ABA kann grundsätzlich linear (a) oder gewinkelt (b) angeordnet sein:



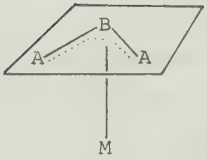
(a) (b)

Bei (a) verfügt B über kein, im Fall von (b) dagegen über mindestens ein nichtbindendes oder bindendes Elektronenpaar. Die Größe des von A-B-A eingeschlossenen Winkels hängt von der Zahl der an B vorhandenen nichtbindenden Elektronenpaare, der Art der Substituenten A und der Bindungen A-B ab. Setzt man π-Bindungen zwischen B-A voraus, so gehören zu (a) alle gestreckten dreiatomigen Moleküle bzw. Molekülionen (CO_2, CS_2, N_3^-, CN_2^{2-} etc.), zu (b) Allyl- bzw. Pseudo-Allyl-Systeme.

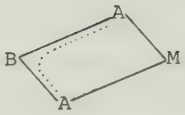
Geht man von (b) aus, so kann ein beliebiges Übergangsmetall prinzipiell in folgender Weise gebunden sein:



(I)

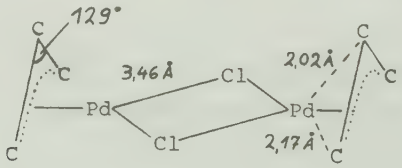


(II) π-Komplex

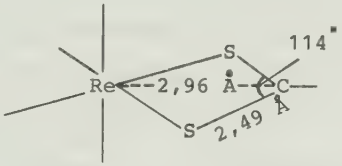


(III) Chelat-Komplex

In (I) liegt zwischen M und A im allgemeinen eine σ-Bindung vor, der sich eine π-Bindung überlagern kann. (I) geht nun entweder in den π-Komplex (II) oder in den Chelat-Komplex (III) über. Ob (II) oder (III) entsteht, hängt in erster Linie von der Elektronegativität der Atome A und deren nukleophilen Charakter ab. Systeme mit drei gleich elektronegativen Atomen (z.B. CH_2···CH···CH_2) werden immer den π-Komplex (II) und nicht den Chelat-Komplex (III) bevorzugen. Die Elektronendichte ist hier am mittelständigen Kohlenstoffatom am grössten, so daß die Bindungsabstände vom Zentralatom zu diesem Kohlenstoffatom immer kleiner sind als diejenigen vom Zentralatom zu den außenständigen Kohlenstoffatomen. Als Beispiel sei hier das von J.SMIDT und W.HAFNER[1] dargestellte Bis[π-allyl(dichloro)palladium] erwähnt:



Sind die beiden außenstehenden Atome A die elektronegativeren, so bildet sich stets ein Chelat-Komplex, der Abstand vom Zentralatom zum mittelständigen Atom B wird dadurch zwangsläufig größer als derjenige zwischen Zentralatom und den aussenständigen Atomen. Als Beispiel sei der von G.THIELE und G.LIEHR[2,3] röntgenographisch untersuchte Chelat-Komplex $C_6H_5CS_2Re(CO)_4$ angeführt:



Trotz des im Vergleich zum Kohlenstoff größeren Kovalenzradius des Schwefels ist der Re-C-Abstand mit 2,96 Å wesentlich länger als die Re-S-Bindungslänge.

Im Rahmen von Untersuchungen über Pseudo-Allyl-Systeme als Liganden wurde bereits vor einigen Jahren über die Synthese von Dithiocarboxylato-Komlexen des Mangans und Rheniums durch Spaltung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung in den betreffenden Organomangan- bzw. -rheniumpentacarbonyl-Verbindungen mit CS_2 berichtet[4]. Diese fallen stets in monomerer Form der Zusammensetzung $RCS_2M(CO)_4$ (M = Mn, Re) vom Typ (III) an[5-8], wobei eine Dimerisierung nicht gelang. Im Anschluß hieran wurden auch entsprechende Carboxylato-Komplexe des Rheniums beschrieben[9], welche strukturisomer mit den von KRUCK und Mitarbeitern[10,11] dargestellten Alkoxycarbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums sind und sich grundsätzlich anders ver-

halten als ihre Dithioanalogen. Man erhält sie immer als Dimere der Zusammensetzung $[RCO_2Re(CO)_3]_2$ vom Typ (III)[9], welche unter CO-Druck reversibel in die monomeren Verbindungen $RCO_2Re(CO)_5$ vom Typ (I) übergehen. Tetracarbonylstufen, in denen der RCO_2^--Ligand zweizähnig fungiert, sind dabei nicht nachweisbar. Zweizähnig verknüpfte Carboxylato-Komplexe sind jedoch von triphenylphosphinsubstituierten Rhenium- und Mangancarbonylverbindungen[12,13] dargestellt worden.
Dithiophosphinato-Komplexe[14,15] fallen ebenfalls monomer ($R_2PS_2M(CO)_4$, Typ (III)) an, sind jedoch thermisch im Hochvakuum reversibel in die Dimeren $[R_2PS_2M(CO)_3]_2$[16] (M = Mn, Re) überführbar. Analogien zwischen Dithiocarboxylato- und Dithiophosphinato-Komplexen sind also vorhanden und sollten auch für Carboxylato- und Phosphinato-Derivate von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen erwartet werden.
Die Zwischenglieder mit nur einem Schwefelatom nehmen bezüglich ihrer Eigenschaften eine gewisse Mittelstellung ein. Während Thiocarboxylato-Komplexe eingehend von W.HIEBER und Mitarbeitern[7,17] beschrieben worden sind, wurde über Thiophosphinato-Komplexe im eigenen Arbeitskreis berichtet[18-20]. Die instabilen Tetracarbonyl(thiophosphinato)-Komplexe von Mangan und Rhenium bilden sich aus $XM(CO)_5$ und Alkalithiophosphinaten[18,20]. Stabil sind nur die dimeren Thiophosphinato-Komplexe $[R_2POSRe(CO)_3]_2$ mit wahrscheinlich dreifach verbrükkendem Sauerstoff[19].
Der schrittweise Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff in Drei-

Zentren-Allyl-Systemen führt also zu einschneidenden Änderungen ihrer Komplexbildungseigenschaften. Aus diesem Grund war es das Ziel dieser Arbeit, einen allgemeinen Zugang zu den noch wenig untersuchten Phosphinato-Komplexen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen[21] zu suchen, um einen Vergleich mit ihren Thioanalogen herzustellen.

Wohlbekannt sind dagegen Phosphinato-Komplexe der III., IV. und V. Hauptgruppe[22-28] sowie von Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen[29-34]. In beiden Fällen fungiert der $R_2PO_2^-$-Ligand zweizähnig intermolekular verbrückend.

ALLGEMEINER TEIL

I. BIS[TETRACARBONYL(μ-DIORGANYLPHOSPHINATO)RHENIUM(I)]-KOMPLEXE

I.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Reaktion von $BrRe(CO)_5$ mit dem Silbersalz der Diphenylphosphinsäure entsteht in n-Hexan in einem dickwandigen Einschlußrohr Bis[tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)rhenium(I)]:

$$2\ BrRe(CO)_5 + 2\ (C_6H_5)_2PO_2Ag \xrightarrow[n\text{-Hexan}]{80\ ^\circ C} [(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2 + 2\ AgBr + 2\ CO \quad (1)$$

Die farblose Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 170 °C, ist gut löslich in polaren organischen Solventien und zersetzt sich in Lewis-basischen Lösungsmitteln wie THF oder Äthanol unter CO-Eliminierung. Die dimere Zusammensetzung resultiert aus Molmassebestimmungen und einer später noch zu diskutierenden Röntgenstrukturanalyse.

Versuche, wie im Falle der Carboxylato-Komplexe durch Aufpressen von CO (40 °C, 300 bar) auf $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ auch monomeres $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_5$ zu isolieren, verliefen erfolglos. Hinsichtlich der Tendenz CO abzuspalten, sind die Phosphinato-Komplexe den entsprechenden Carboxylato-Komplexen[9] folglich an die Seite zu stellen.

Eleganter ist Bis tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)rhenium(I) aus $[BrRe(CO)_4]_2$ durch Substitution der Halogenbrücken mit 2 Diphenylphosphinat-Liganden bei 60 °C in Benzol zugänglich:

$$[BrRe(CO)_4]_2 + 2\ (C_6H_5)_2PO_2Ag \xrightarrow[\text{Benzol}]{60\,^{\circ}C} [(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2 + 2\ AgBr \quad (2)$$

Die Verwendung von $[BrRe(CO)_4]_2$ erlaubt eine niedrigere Reaktionstemperatur, wodurch die beim $BrRe(CO)_5$ bestehende Gefahr einer weitergehenden CO-Abspaltung umgangen wird.
Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Natriumdiorganyldithio- und -thiophosphinaten mit Carbonyl(halogeno)metall-Verbindungen führt die Einwirkung von Natriumdiorganylphosphinaten auf $BrRe(CO)_5$ oder $[BrRe(CO)_4]_2$ zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten[14,18]. Bei den in sehr geringen Ausbeuten anfallenden Verbindungen handelt es sich in der Regel um schwerlösliche Komplexe, die auf Grund der IR-Spektren cis-$Re(CO)_3$-Einheiten aufweisen. Mit den Phosphinsäuren selbst tritt überhaupt keine Reaktion ein.
Die geringe Flüchtigkeit des dimeren Komplexes erschwert die Aufnahme eines Massenspektrums. So erscheint der Molekülpeak bei m/e = 1032/1030/1028, entsprechend der Kombination der im Verhältnis 2:1 vorkommenden Rheniumisotope ^{187}Re und ^{185}Re mit sehr geringer Intensität. Analoges gilt auch für die Peaks bei m/e = 920/918/916, 836/834/832, 808/806/804 und 516/514, letzterer entspricht genau der halben Molmasse. Das CO-ärmere Bruchstück mit der Masse 488/486 muß hingegen auf Grund seiner großen Intensität ein sehr stabiles Fragment sein. Von hier aus läßt sich der weitere Zerfall sehr gut weiter verfolgen (vgl. Abbildung 1).

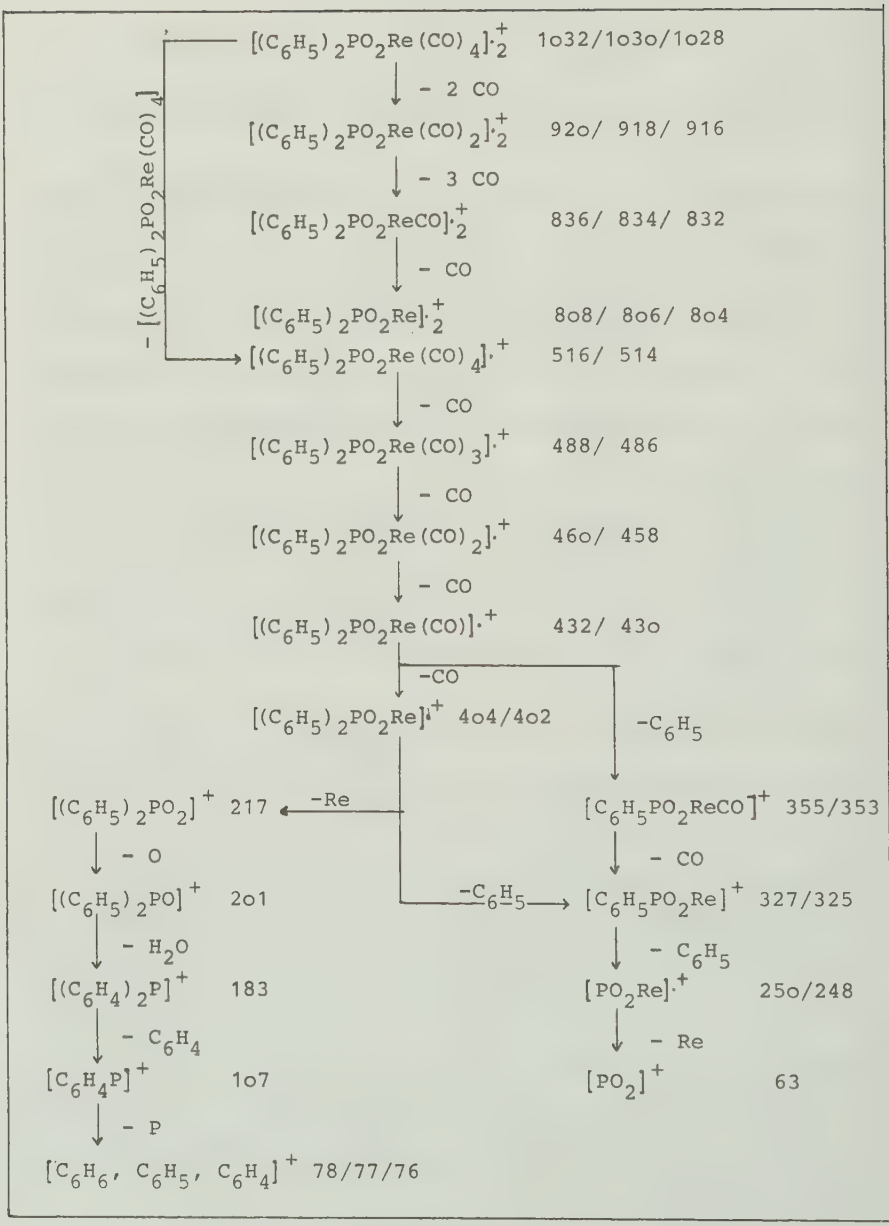


Abbildung 1. Zerfallsschema von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ im Massenspektrum; Temperatur der Ionenquelle: 240 °C; Elektronenenergie 70 eV.

Für die Darstellung eines entsprechenden Komplexes der Dimethylphosphinsäure kann nicht auf die Silbersalzmethode zurückgegriffen werden, da $(CH_3)_2PO_2Ag$ nicht redoxstabil ist. Berücksichtigt man, daß sich Diorganylphosphinsäuren, die zu den stärkeren Säuren zählen,(vgl. Tabelle 1), von der Unterphosphorigen Säure H_2PO_2H mit der formalen Oxidationsstufe +I ableiten, so wird dieses Verhalten verständlich. Bekanntlich stellt die Unterphosphorige Säure ein starkes Reduktionsmittel dar und reduziert aus Silber-, Gold- und Quecksilbersalzlösungen das betreffende Metall. Die überraschende Stabilität von Silberdiphenylphosphinat, das man durch Umsetzung einer wässrigen oder alkoholischen Lösung der Diphenylphosphinsäure mit Silbernitrat erhält, ist auf den -I- und sterischen Effekt der beiden Phenylgruppen zurückzuführen.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und p_{Ks}-Werte einiger Phosphor-Sauerstoffsäuren im Vergleich mit Essigsäure

Säure	p_{Ks} (in H_2O)	F_p °C
H_3PO_4	2,12	42,35
H_3PO_3	2.oo	73,6o
H_3PO_2	1,21	26,5o
$(CH_3)_2PO_2H$	3,o8[35)]	92,oo
$(C_6H_5)_2PO_2H$	+2,32[35)]	192,oo
CH_3COOH	4,75	16,6o

+ in 7%igem Äthanol

Bis[tetracarbonyl(μ-dimethylphosphinato)rhenium(I)] und das bereits beschriebene Phenylderivat entstehen auch aus den

photochemisch zugänglichen polymeren THF-Addukten $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ (vgl. Seite 33), wenn man durch CH_2Cl_2-Lösungen bei 5 °C Kohlenmonoxid leitet:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n\ CO \xrightarrow[CH_2Cl_2]{5\,^\circ C} n/2\ [R_2PO_2Re(CO)_4]_2 + n\ THF \quad (3)$$

Die Methylverbindung ist thermisch außerordentlich labil und läßt sich nicht als kristallines Festprodukt isolieren. Sie wurde jedoch IR-spektroskopisch in CH_2Cl_2-Lösung identifiziert.

I.2. DISKUSSION DER IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Für die Interpretation der IR- und Raman-Spektren von $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ und $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ wurden die entsprechenden Spektren von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ zu Grunde gelegt. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$, da sie im Bereich zahlreicher in-plane C-H-Deformationsschwingungen und der substituentenabhängigen Schwingung $\nu_1[P(C_6H_5)_2]$ auftreten. In der Literatur existieren weder für das Natriumdiphenylphosphinat noch für Komplexverbindungen mit diesem Liganden irgendwelche konkreten Angaben für ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$. Lediglich G.E. COATES und D.S.GOLIGHTLY[29] geben in einer älteren Arbeit zwischen 12oo und 1ooo cm^{-1} einige Banden an, die für ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ prinzipiell in Frage kommen.

Um nun eine genaue Festlegung dieser Schwingungen vorzunehmen, wurden vor allem die Schwingungsspektren von monohalogenierten Benzolderivaten[36] und von Phosphor-Phenylverbindungen[37] herangezogen. Bekanntlich sind die Spektren von Chlorbenzol

mit denjenigen von Phosphor-Phenylverbindungen infolge der vergleichbaren Massen von Chlor und Phosphor überraschend ähnlich, wie beispielsweise ein Vergleich von C_6H_5Cl mit $P(C_6H_5)_3$ ergibt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich im IR- und Raman-Spektrum von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ sofort $\nu_s(PO_2)$ zweifelsfrei zuordnen (vgl. Tabelle 2). Für $\nu_{as}(PO_2)$ kommt im IR-Spektrum insbesonders eine Absorption bei 1193 cm^{-1} in Frage. Bei 1166 cm^{-1} erscheint eine sehr starke Bande, die nicht nur ß(C-H)(c) entsprechen kann, da diese der Erfahrung nach nur geringe Intensität besitzt. Möglicherweise spielen hier Kopplungseffekte eine Rolle, so daß diese Bande auch (PO_2)-Schwingungsanteile enthält. Im Raman-Spektrum ist $\nu_{as}(PO_2)$ dagegen nicht zu beobachten.

Die Aufspaltung einiger Phosphor-Phenylschwingungen läßt sich zwanglos durch die bei der $P(C_6H_5)_2$-Gruppierung möglichen gleich- und gegenphasigen Schwingungsformen erklären.

Durch einen Vergleich der IR-Spektren von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ mit $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ konnten auch hier ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ zugeordnet werden. Die antisymmetrische PO_2-Valenzschwingung ist erwartungsgemäß um ca. 7o cm^{-1} nach niedrigen Wellenzahlen verschoben, $\nu_s(PO_2)$ erscheint dagegen bei etwas höheren Frequenzen. Die verringerte Frequenzdifferenz und die Lage von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ sprechen wie bei den betreffenden Sulfinato-O,O´-Komplexen für eine Bindung des Silbers über beide Sauerstoffatome[38].

Eine intermolekulare Verknüpfung (vgl. Abbildung 2) ist wegen der Schwerlöslichkeit des Silberdiphenylphosphinats zu bevorzugen. Raman-Spektren von $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ lassen sich wegen der

Zersetzung der Verbindung im Laserstrahl nicht aufnehmen.

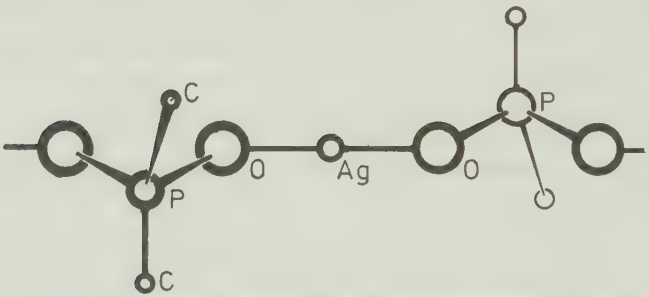


Abbildung 2. Wahrscheinliche Struktur von $(C_6H_5)_2PO_2Ag$

Neben den zahlreichen auf in-plane C-H-Deformationsschwingungen zurückzuführenden Absorptionen tritt bei 1o1o cm^{-1} eine weitere Bande mit schwacher Intensität auf, die nicht zugeordnet werden konnte.

Nach diesen Vorarbeiten war jetzt auch eine Interpretation der IR- und Raman-Spektren von Bis tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)rhenium(I) (vgl. Tabelle 2 und Abbildung 3) möglich. Die vier intensiven Banden im 5μ-Bereich des IR-Spektrums entsprechen terminalen CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2\ A_1 + B_1 + B_2$ (C_{2v}-Lokalsymmetrie). $\nu_{as}(PO_2)$ erscheint zusammen mit ß(C-H)(c) zwischen 1169 und 1161 cm^{-1} gegenüber dem Natriumsalz langwellig verschoben. $\nu_s(PO_2)$ absorbiert dagegen um ca. 1o cm^{-1} kurzwelliger. Ein solches gegenläufiges Verhalten wurde auch schon bei analogen Dithiophosphinato-Komplexen[14] festgestellt.

Wegen der Instabilität von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ konnte nur ein IR-Spektrum in Lösung aufgenommen werden. Im CO-Bereich ist es demjenigen der Phenylverbindung an die Seite zu stellen.

Allerdings zeigt das IR-Spektrum bei 2056 und 1902 cm^{-1} je eine weitere Absorption mit schwacher bzw. mittlerer Intensität, die bereits auf Zersetzung schließen lassen. ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ sind gegenüber $(CH_3)_2PO_2Na$ erwartungsgemäß langwellig verschoben (vgl. Tabelle 2).

Nachdem die IR- und Raman-Spektren keine direkte Auskunft über die Struktur der dimeren Verbindungen geben, wurde von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

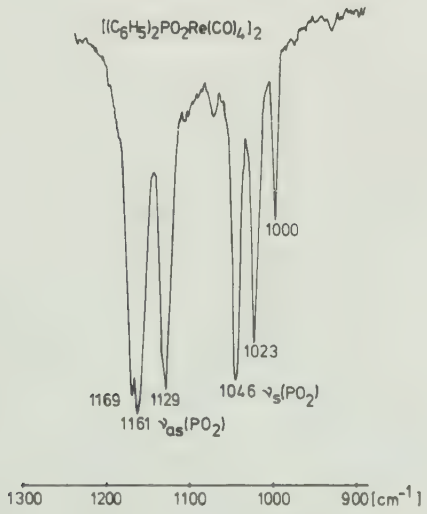


Abbildung 3. IR-Spektrum von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ im Breich der P-O-Valenzschwingungen (Phase: fest/KBr).

Tabelle 2. Einige charakteristische Grundschwingungen (in cm^{-1}) in den IR- und Raman-Spektren von R_2PO_2Na, $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ un den Komplexen $[R_2PO_2Re(CO)_4]_2$ R = CH_3, C_6H_5).

$(CH_3)_2PO_2Na$		$(C_6H_5)_2PO_2Na$		$(C_6H_5)_2PO_2Ag$	$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_4]_2$	$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$		Zuordnung
IR	Raman[39]	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	
					Lsg./CH_2Cl_2	Lsg./CCl_4		
					2111 s	2114 s		ν(C-O) (A_1)
					2012 sst	2016 st		ν(C-O) (B_1)
					1977 st	1981 st		ν(C-O) (A_1)
					1929 sst	1935 sst		ν(C-O) (B_2)
fest/KBr	Lsg./H_2O	fest/KBr	Lsg./H_2O	Nujol-Susp.		fest/KBr	Festkörper	
1176 sst	1120 s	1193 st	-	1122 sst	1149 st			$\nu_{as}(PO_2)$
		1185 sch	1187 s	1180 sch		1185 sch	1186 s	β(C-H) (a)
		1166 sst	1163 s	1155 st		1169 st	1163 s-m	β(C-H) (c)
						1161 st		+ $\nu_{as}(PO_2)$
		1140 st	-			1132 sch		
		1131 st	1131 st	1130 sst		1129 st	1134 st	$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$ (q)
		1070 m	-	1069 m		1072 s	1072 ss	β(C-H) (d)
		1060 st						
1070 sst	1040 st	1039 st	1038 m	1043 m-st	1055 st	1046 st	1048 s-m	$\nu_s(PO_2)$
		1025 sch	-	1031 st		1023 st	1028 s-m	β(C-H) (b)
		1020 m	1021 ss	1024 m				
		1000 m	996 sst	995 m-st		1000 m	1002 sst	ring (p)

II. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON BIS[TETRACARBONYL(μ-DIPHENYLPHOSPHINATO)RHENIUM(I)]

II.1. Vorbemerkungen

Nachdem Molmassebestimmungen von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ den dimeren Charakter bestätigen, die IR- und Raman-Spektren im wesentlichen jedoch nur einen Einblick in die Bindungs-, nicht aber in die Strukturverhältnisse gestatten, wurde von dieser Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.
Auf Grund der bisher vorliegenden Daten ist indessen eine verbrückende Funktion der Phosphinat-Liganden anzunehmen, wodurch beide $Re(CO)_4$-Reste in einem Achtring miteinander verknüpft sind. Dieses Bauprinzip ist bisher bei den unsubstituierten Dithio- und Thiophosphinato- sowie den Carboxylato-Komplexen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen nicht beschrieben. Lediglich im Falle eines NH_3-Derivates von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ wurde eine solche doppelte Verbrückung bei $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3NH_3]_2$ [40] festgestellt. In THF zerfällt der labile Komplex jedoch ziemlich rasch in monomeres $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3NH_3$. In Phosphinato-Komplexen von Elementen der III., IV. und V.Hauptgruppe [22-28] sowie Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen [29-34] ist dieses Strukturprinzip allerdings schon lange bekannt.

II.2. Experimentelles und Kristalldaten

Die zur Durchführung der Röntgenstrukturanalyse verwendeten farblosen und luftunempfindlichen Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten CH_2Cl_2-Lösung des Kom-

plexes erhalten. Der untersuchte Kristall besaß die ungefähren Abmessungen o,3 x o,4 x o,2 mm.

Auf Grund von Buerger-Präzessionsaufnahmen ergab sich trikline Symmetrie mit den Gitterkonstanten:

$a = 1o,o9 \pm o,o2$ Å; $b = 12,21 \pm o,o2$ Å; $c = 19,o9 \pm o,o3$ Å;

$\alpha = 126,89^\circ \pm o,o5^\circ$; $\beta = 114,78^\circ \pm o,o5^\circ$; $\gamma = 76,1o^\circ \pm o,o3^\circ$;

Ein Vergleich des für ein Molekül aus den Kovalenzradien abgeschätzten Volumenbedarfs mit dem röntgenographisch berechneten Volumen der Elementarzelle ($V = 17o8,3$ Å^3) führte zu der Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer röntgenographischen Dichte von 2,oo2 g/cm^3. Zur Strukturbestimmung wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) die Intensitäten von 1271 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 15^\circ$ registriert.

Die Lösung der Struktur gelang mit einer Patterson-Synthese, aus der die Lage der Rheniumatome bestimmt wurde. Die Phosphor-, Sauerstoff- und Kohlenstoffpositionen ließen sich in mehreren Differenz-Fourier-Synthesen ermitteln. Dabei konnte auch zwischen den beiden möglichen Raumgruppen P1 und $P\bar{1}$ zugunsten letzterer entschieden werden.

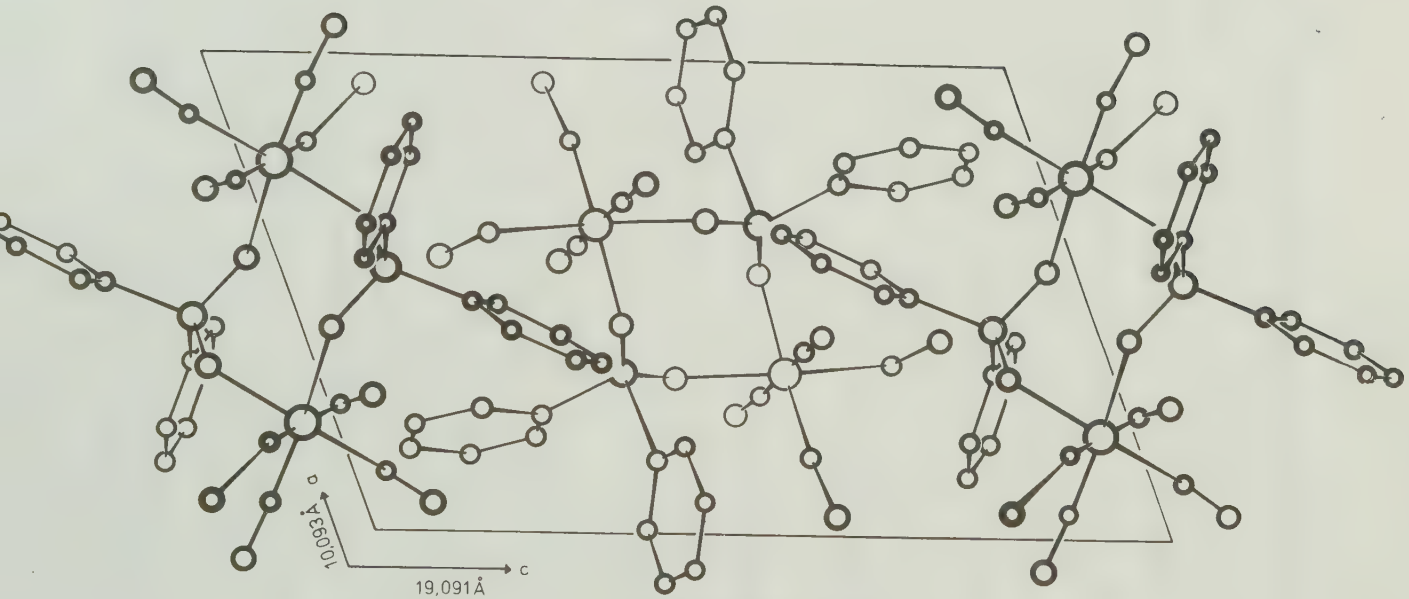
Der Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lagen zunächst Einheitsgewichte und isotrope Temperaturfaktoren zu Grunde. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Rhenium-, Phosphor- und Carbonyl-

sauerstoffatome konvergierte der R-Wert zu o,o36. Auf die Lokalisierung der Wasserstoffatome wurde verzichtet, da aus einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese keine signifikanten Elektronendichten hierfür zu entnehmen waren. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome[41] und den in Tabelle 3 und 4 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich in Tabelle 6 (Seite 25).
Die notwendigen Rechenarbeiten erfolgten auf der Datenverarbeitungsanlage TR 44o des Rechenzentrums der Universität Tübingen mit dem Programm SHEL-76[42].

II.3. Beschreibung der Struktur und Diskussion

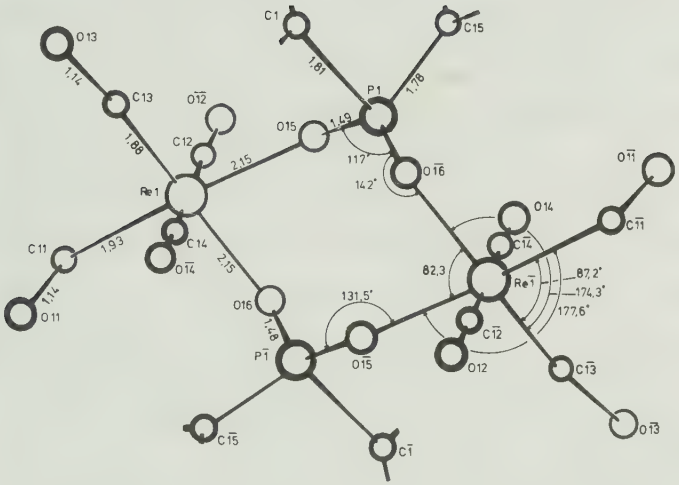
Abbildung 4 zeigt eine Projektion längs [o1o], während in Abbildung 5 jeweils eines der beiden unterschiedlichen Moleküle $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ (A und B) mit den wichtigsten Abständen und Winkeln wiedergegeben ist (vgl. Tabelle 5).
Die Strukturuntersuchung bestätigt den dimeren Charakter des Komplexes. Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle A und B. Die beiden Rheniumatome eines Moleküls werden jeweils über zwei zweizähnig verbrückende Phosphinat-Liganden zu einem nicht ebenen zentrosymmetrischen Achtring (Lokalsymmetrie C_i) verknüpft. Die oktaedrische Koordination an den Rheniumatomen ist jeweils durch 4 CO-Gruppen vervollständigt.
Zwischen den Achtringen der Moleküle A und B besteht ein charakteristischer Unterschied. Während bei A jeweils die beiden

Abbildung 4. Projektion der Struktur von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ parallel [010]



$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ in $P\bar{1}$

Molekül A



Molekül B

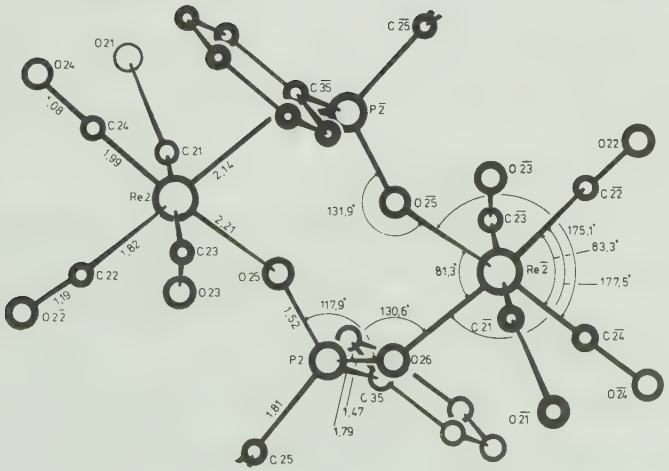


Abbildung 5. Schematische Darstellung der beiden unterschiedlichen Moleküle A und B von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ mit den wichtigsten Abständen und Winkeln

Rhenium-Sauerstoff- und Sauerstoff-Phosphor-Abstände (2,15 bzw. 1,49 Å) gleich lang sind, findet man bei B zwei unterschiedliche Bindungslängen (2,15 und 2,22 bzw. 1,48 und 1,52 Å). Entgegengesetzt verhalten sich die Re-O-P Winkel, die bei Molekül B übereinstimmend 131,3° , bei Molekül A hingegen 131,5° und 142,1° betragen. Bemerkenswerterweise haben diese Unterschiede in beiden Molekülen keinen Einfluß auf den O-P-O Winkel mit 117° . Dieser Winkel und der Phosphor-Sauerstoff-Abstand mit ca. 1,5 Å wurden auch bei den bisher untersuchten Phosphinato-Komplexen[27,3o,33)] gefunden und sind somit unabhängig vom Koordinationszentrum. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindung ist mit 1,5 Å wesentlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien beider Elemente. Im Vergleich zu P_4O_{1o}, in dem der P-O-P -Abstand 1,62 Å und in den endständigen P-O -Gruppierungen 1,39 Å beträgt, muß also beim Phosphinat-Liganden ein erheblicher P-O-π-Bindungsanteil diskutiert werden.

Bei der Lokalisierung der Carbonyl-Kohlenstoffatome ergibt sich eine prinzipielle Schwierigkeit auf Grund der direkten Nachbarschaft zum sechsmal elektronenreicheren Rheniumatom, die in einer relativ großen Standardabweichung der Re-C-Bindungslängen und der Re-C-O -Winkel zum Ausdruck kommt. Sämtliche Re-C-Abstände sind kürzer als diejenigen im $Re_2(CO)_{1o}$[43)], was auf eine stärkere d_π-p_π-Wechselwirkung zwischen Metall und Kohlenstoff im Komplex hinweist. Davon sind insbesonders die äquatorialen CO-Gruppen wegen der fehlenden π-Acceptoreigenschaften der Phosphinat-Liganden betroffen (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Atome. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte. Die Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors beruhen auf dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ und sind wie die zugehörigen Standardabweichungen als $1o^4$-fache Werte angegeben,

Atom	x	y	z	U A^2
Re(1)	o,277o(1)	o,4469(1)	o,o422(1)	513(8)
Re(2)	o,1544(1)	o,4665(1)	o,4115(1)	474(8)
P(1)	o,o544(8)	o,7o38(7)	o,13o3(5)	479(5o)
P(2)	o,1938(7)	o,5161(7)	o,6161(5)	523(94)
O(11)	o,4394(21)	o,2267(21)	o,91o3(13)	1154(138)
O(12)	o,6531(18)	o,7224(18)	o,8738(12)	1o46(127)
O(13)	o,5635(24)	o,6o45(2o)	o,1762(14)	868(142)
O(14)	o,7891(22)	o,4o99(2o)	o,o596(13)	119o(144)
O(21	o,o823(2o)	o,1813(21)	o,3479(12)	839(135)
O(22)	o,5447(21)	o,6475(18)	o,5816(11)	6o5(127)
O(23)	o,2497(19)	o,7559(2o)	o,4934(12)	741(125)
O(24)	o,8957(21)	o,6416(2o)	o,79o4(17)	1268(155)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re(1)	345(9)	477(1o)	324(9)	244(8)	116(7)	37(7)
Re(2)	336(9)	466(1o)	3o2(9)	23o(8)	97(7)	-7(7)
P(1)	362(52)	475(55)	3o9(54)	226(45)	64(47)	-19(47)
P(2)	263(5o)	562(54)	376(51)	322(46)	96(4o)	-25(42)
O(11)	875(152)	854(154)	668(142)	353(127)	526(137)	184(131)
O(12)	65o(135)	853(142)	6o8(135)	551(133)	263(1o9)	2o5(11o)
O(13)	726(157)	777(151)	744(15o)	333(128)	199(135)	-137(135)
O(14)	1168(179)	781(155)	623(144)	482(137)	378(127)	169(126)
O(21)	1o12(164)	423(147)	727(147)	244(116)	293(12o)	-153(117)
O(22)	528(146)	574(137)	545(139)	1o5(113)	61(111)	37(121)
O(23)	695(138)	586(151)	482(128)	19o(115)	275(1o6)	-71(117)
O(24)	849(166)	873(164)	986(19o)	642(15o)	321(143)	214(122)

Tabelle 4. Atomkoordinaten und individuelle isotrope Temperaturparameter der Atome. Die in Klammern angegebene Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte. Die Parameter U resultieren aus dem Temperaturfaktor der Form $\exp[-8\pi^2 U \cdot \sin^2\theta/\lambda^2]$ und sind als $1o^4$-fache angegeben.

Atom	X	Y	Z	U[A^2]
O(15)	o,16o2(16)	o,5961(16)	o,1338(1o)	352(47)
O(16)	o,o697(18)	o,34o2(15)	-o o411(11)	438(47)
O(25)	o,1842(19)	o,571o(18)	o,56o5(13)	48o(62)
O(26)	o,o612(14)	o,454o(12)	o,5939(8)	3o1(37)
C(11)	o,3784(3o)	o,3o72(3o)	-o,o4o5(2o)	464(97)
C(12)	o,3185(26)	o,3372(25)	o,o917(18)	4oo(88)
C(13)	o,4578(37)	o,5413(32)	o,1252(22)	619(115)
C(14)	o,242o(29)	o,55o9(28)	-o,o143(19)	421(1o2)
C(21)	o,1o96(26)	o,2929(33)	o,3732(17)	331(91)
C(22)	o,34o1(35)	o,4o65(28)	o,419o(1 8)	534(1oo)
C(23)	o,2o26(27)	o,6448(31)	o,4562(18)	415(94)
C(24)	-o,1279(37)	o,6115(35)	-o,2799(27)	897(144)
C(1)	o,1476(18)	o,8358(13)	o,1513(11)	313(65)
C(2)	o,2921(18)	o,87o7(13)	o,2126(11)	513(75)
C(3)	o,3639(18)	o,9743(13)	o,23o9(11)	584(79)
C(4)	o,2912(18)	1,o432(13)	o,188o(11)	697(85)
C(5)	o,1468(18)	1,oo84(13)	o,1266(11)	761(87)
C(6)	o,o75o(18)	o,9o47(13)	o,1o83(11)	669(83)
C(15)	-o,o131(15)	o,7738(17)	o,2222(9)	331(66)
C(16)	-o,o175(15)	o,6966(17)	o,253o(9)	395(69)
C(17)	-o,o799(15)	o,75o5(17)	o,32o3(9)	562(77)
C(18)	-o,1379(15)	o,8817(17)	o,3569(9)	8o7(92)
C(19)	-o,1334(15)	o,959o(17)	o,3261(9)	941(98)
C(2o)	-o,o71o(15)	o,9o51(17)	o,2587(9)	559(77)
C(25)	o,2491(16)	o,669o(14)	o,7346(9)	427(7o)
C(26)	o,3291(16)	o,6738(14)	o,8o71(9)	499(73)
C(27)	o,2756(16)	o,7942(14)	o,8971(9)	6o3(79)
C(28)	o,322o(16)	o,9o99(14)	o,9146(9)	571(79)
C(29)	o,332o(16)	o,9o51(14)	o,8421(9)	687(83)
C(3o)	o,2955(16)	o,7847(14)	o,7521(9)	574(78)

Fortsetzung der Tabelle 4.

Atom	x	y	z	$U[A^2]$
C(35)	o,3417(15)	o,3995(16)	o,6121(11)	378(68)
C(36)	o,486o(15)	o,4558(16)	o,656o(11)	5o2(74)
C(37)	o,6oo3(15)	o,3554(16)	o,6572(11)	5o2(74)
C(38)	o,57o3(15)	o,2186(16)	o,6144(11)	765(89)
C(39)	o,426o(15)	o,1723(16)	o,57o5(11)	732(86)
C(4o)	o,3117(15)	o,2627(16)	o,5693(11)	55o(77)

Tabelle 5. Interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel (die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle).

Abstände in der Molekel A		Abstände in der Molekel B	
Re(1) - C(11)	1,931(29)	Re(2) - C(21)	1,886(42)
Re(1) - C(12)	1,945(4o)	Re(2) - C(22)	1,82o(34)
Re(1) - C(13)	1,888(31)	Re(2) - C(23)	1,9o7(4o)
Re(1) - C(14)	2,oo3(45)	Re(2) - C(24)	1,994(51)
C(11) - O(11)	1,146(36)	C(21) - O(21)	1,2o2(49)
C(12) - O($\overline{12}$)	1,167(49)	C(22) - O($\overline{22}$)	1,192(38)
C(13) - O(13)	1,143(37)	C(23) - O(23)	1,2oo(44)
C(14) - O($\overline{14}$)	1,128(53)	C($\overline{24}$) - O($\overline{24}$)	1,o84(62)
Re(1) - O(16)	2,153(16)	Re(2) - O($\overline{26}$)	2,146(16)
Re(1) - O(15)	2,154(16)	Re(2) - O(25)	2,218(23)
P($\overline{1}$) - O($\overline{16}$)	1,481(23)	P(2) - O(25)	1,522(33)
P(1) - o(15)	1,498(19)	P(2) - O(26)	1,475(19)
P(1) - C(1)	1,811(24)	P(2) - C(25)	1,814(11)
P(1) - C(15)	1,788(21)	P(2) - C(35)	1,79o(17)

Fortsetzung Tabelle 5.

Winkel im Molekül A		Winkel im Molekül B	
Re(1)-C(11)-O(11)	178,3(4o)	Re(2)-C(21)-O(21)	178,9(27)
Re(1)-C(12)-O($\overline{12}$)	176,3(16)	Re(2)-C(22)-O($\overline{22}$)	172,4(27)
Re(1)-C(13)-O(13)	176,5(3o)	Re(2)-C(23)-O(23)	17o,9(24)
Re(1)-C(14)-O($\overline{14}$)	168,5(19)	Re(2)-C($\overline{24}$)-O($\overline{24}$)	172,1(32)
O(15)-Re(1)-C(11)	177,6(14)	O(25)-Re(2)-C(21)	95,5(11)
O(15)-Re(1)-C(12)	92,5(1o)	O(25)-Re(2)-C(22)	97,8(1o)
O(15)-Re(1)-C(13)	94,3(11)	O(25)-Re(2)-C(23)	81,8(12)
O(15)-Re(1)-C(14)	91,3(1o)	O(25)-Re(2)-C($\overline{24}$)	175.1(14)
O(16)-Re(1)-C(11)	96,o(9)	O($\overline{26}$)-Re(2)-C(21)	95,5(9)
O(16)-Re(1)-C(12)	83,5(9)	O($\overline{26}$)-Re(2)-C(22)	177,5(1o)
O(16)-Re(1)-C(13)	174,3(16)	O($\overline{26}$)-Re(2)-C(23)	84,7(9)
O(16)-Re(1)-C(14)	97,2(9)	O($\overline{26}$)-Re(2)-C($\overline{24}$)	97,3(1o)
C(11)-Re(1)-C(12)	85,6(16)	C(21)-Re(2)-C(22)	86,8(14)
C(12)-Re(1)-C(13)	92,1(16)	C(22)-Re(2)-C(23)	92,9(13)
C(13)-Re(1)-C(14)	87,5(16)	C(23)-Re(2)-C($\overline{24}$)	93,3(17)
C(14)-Re(1)-C(11)	9o,6(16)	C($\overline{24}$)-Re(2)-C(21)	89,3(16)
C(12)-Re(1)-C(14)	176,2(11)	C(22)-Re(2)-C($\overline{24}$)	83,3(14)
C(11)-Re(1)-C(13)	87,2(12)	C(21)-Re(2)-C(23)	177,3(14)
O(15)-Re(1)-O(16)	82,3(6)	O(25)-Re(2)-O($\overline{26}$)	81,3(6)
O(15)-P(1)-O($\overline{16}$)	117,1(8)	O(25)-P(2)-O(26)	117,9(1o)
Re(1)-O(15)-P(1)	131,5(13)	Re(2)-O(25)-P(2)	131,9(1o)
Re(1)-O(16)-P($\overline{1}$)	142,1(17)	Re($\overline{2}$)-O(26)-P(2)	13o,6(9)
C(1)-P(1)-C(15)	11o,1(8)	C(25)-P(2)-C(35)	1o6,1(7)

Tabelle 6. Liste der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturfaktoren

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-1	-3	1	88	98	o	-3	1	12o	127	1	-3	1	16o	16o
2	-3	1	19	-19	3	-3	1	1o7	-21o	4	-3	1	3o	-28
5	-3	1	113	111	6	-3	1	17	15	-6	-2	1	177	-17o
-5	-2	1	31	-33	-4	-2	1	76	75	-2	-2	1	6o	-6o
-1	-2	1	12	2	o	-2	2	87	-96	1	-2	1	257	-275
2	-2	1	32	32	3	-2	1	246	245	4	-2	1	81	82
5	-2	1	82	-81	6	-2	1	28	-27	-6	-1	1	183	179
-5	-1	1	65	64	-4	-1	1	153	-147	-3	-1	1	127	-128
-2	-1	1	31	-33	1	-1	1	14o	146	2	-1	1	52	-5o
3	-1	1	195	-191	4	-1	1	141	-141	5	-1	1	4o	42
6	-1	1	58	6o	-6	o	1	17o	-159	-5	o	1	162	-152
4	o	1	155	144	3	o	1	23o	232	2	o	1	22	-12
1	o	1	169	-171	2	o	1	137	-135	3	o	1	163	16o
4	o	1	144	143	5	o	1	39	-39	6	o	1	54	-55
6	1	1	157	155	5	1	1	182	179	4	1	1	123	-124
3	1	1	193	-2o1	2	1	1	2o	22	1	1	1	35	34
o	1	1	4o	36	1	1	1	162	159	2	1	1	261	26o
3	1	1	69	-69	4	1	1	154	-149	5	1	1	24	26
6	1	1	68	63	-6	2	1	112	-11o	-5	2	1	166	-163
-4	2	1	33	3o	-3	2	1	1o3	1o5	-2	2	1	44	-52
-1	2	1	41	-42	o	2	1	55	-51	1	2	1	65	-63
2	2	1	19o	-184	3	2	1	48	48	4	2	1	186	18o
5	2	1	4	-2	2	o	o	2o7	-2oo	3	o	o	53	-61
4	o	o	8	-12	5	o	o	74	-67	6	o	o	22	25
-6	1	o	76	-77	-5	1	o	14	7	-4	1	o	5	6
-3	1	o	188	179	-2	1	o	164	161	-1	1	o	9	-4
1	1	o	97	-1o1	2	1	o	162	166	3	1	o	37	38
4	1	o	54	-51	5	1	o	36	32	-6	2	o	137	133
-5	2	o	13	-12	-4	2	o	82	-79	-3	2	o	1o4	-1o4
-2	2	o	121	-126	-1	2	o	83	-87	o	2	o	171	177
1	2	o	168	173	2	2	o	2oo	-2o7	3	2	o	129	-128
4	2	o	41	41	5	2	o	39	-35	6	2	o	2o	-19
-6	3	o	122	-116	-5	3	o	36	37	-4	3	o	39	35
-3	3	o	41	35	-2	3	o	128	131	-1	3	o	91	95
o	3	o	117	-118	1	3	o	164	-163	2	3	o	67	66
3	3	o	125	126	4	3	o	32	-31	6	3	o	34	35
-5	4	o	16	-11	-4	4	o	37	-4o	-2	4	o	67	-65
-1	4	o	87	-92	o	4	o	87	85	1	4	o	162	17o
2	4	o	24	-24	3	4	o	78	-75	4	4	o	25	26
5	4	o	2o	18	-4	5	o	41	41	-3	5	o	33	-38
-2	5	o	4o	35	-1	5	o	86	88	o	5	o	34	-36
1	5	o	193	-192	2	5	o	34	-35	3	5	o	77	74
4	5	o	11	1o	-2	6	o	8	-5	-1	6	o	87	-9o
o	6	o	15	-11	1	6	o	141	142	2	6	o	51	56
3	6	o	84	-85	-1	7	o	91	91	o	7	o	39	37
1	7	o	97	-9o	-2	-7	1	16	-11	-1	-7	1	34	34
o	-7	1	121	12o	2	-7	1	143	-146	-4	-6	1	66	73

Fortsetzung der Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-1	-6	1	21	2o	o	-6	1	1o2	-99	1	-6	1	21	-2o
2	-6	1	15o	154	3	-6	1	111	1o5	-5	-5	1	71	-74
-4	-5	1	84	-84	-3	-5	1	12	-12	-2	-5	1	11	-9
o	-5	1	83	83	1	-5	1	68	73	2	-5	1	191	-194
3	-5	1	172	-169	4	-5	1	31	31	-5	-4	1	61	65
-4	-4	1	122	124	-2	-4	1	26	-24	-1	-4	1	86	-85
o	-4	1	117	-116	1	-4	1	163	-171	2	-4	1	129	13o
3	-4	1	169	168	5	-4	1	9o	-88	-6	-3	1	139	137
-5	-3	1	21	-21	-4	-3	1	153	-151	-3	-3	1	9	13
-2	-3	1	19	22	6	2	1	64	-63	-6	3	1	5o	46
-5	3	1	151	147	-3	3	1	138	-142	-2	3	1	24	-21
-1	3	1	37	37	o	3	1	9	6	1	3	1	71	69
2	3	1	15o	15o	3	3	1	1o	-12	4	3	1	187	-181
5	3	1	61	-59	-5	4	1	133	-132	-4	4	1	52	-49
-3	4	1	133	14o	-2	4	1	72	72	-1	4	1	11	-7
o	4	1	12	9	2	4	1	99	-94	3	4	1	36	-36
4	4	1	117	1o9	-4	5	1	57	59	-3	5	1	122	-132
-2	5	1	66	-68	-1	5	1	37	37	o	5	1	17	-13
1	5	1	17	-11	2	5	1	1o7	1o9	3	5	1	6o	59
4	5	1	57	-49	-3	6	1	83	85	-2	6	1	82	82
o	6	1	4	-7	2	6	1	91	-93	-3	-7	2	1o6	1o9
-1	-7	2	88	-89	o	-7	2	11	-5	1	-7	2	13	-16
2	-7	2	16	-16	-4	-6	2	87	-93	-3	-6	2	147	-15o
-2	-6	2	44	43	-1	-6	2	149	145	o	-6	2	26	21
1	-6	2	13	4	2	-6	2	53	53	3	-6	2	62	-56
4	-6	2	1o7	-1o7	-5	-5	2	1o8	-117	-4	-5	2	57	6o
-3	-5	2	153	154	-2	-5	2	13	12	-1	-5	2	115	-116
o	-5	2	3o	-25	1	-5	2	8	11	2	-5	2	46	-43
3	-5	2	74	75	4	-5	2	158	154	-6	-4	2	43	47
-5	-4	2	99	1o3	-4	-4	2	23	-23	-3	-4	2	196	-211
-2	-4	2	128	-131	-1	-4	2	14o	138	o	-4	2	11o	1o6
1	-4	2	35	-37	3	-4	2	55	-53	4	-4	2	173	-171
5	-4	2	38	-4o	-6	-3	2	22	-22	-5	-3	2	128	-136
-4	-3	2	6	4	-3	-3	2	213	229	-2	-3	2	157	17o
-1	-3	2	1o3	-96	o	-3	2	129	-13o	1	-3	2	14	14
2	-3	2	29	-24	4	-3	2	116	113	5	-3	2	73	69
-6	-2	2	14	12	-5	-2	2	136	131	-4	-2	2	63	67
-3	-2	2	158	-174	-2	-2	2	146	-159	-1	-2	2	177	186
o	-2	2	189	193	1	-2	2	1o	2	2	-2	2	22	23
4	-2	2	99	-96	5	-2	2	122	-121	6	-2	2	8o	-78
-7	-1	2	51	-49	-5	-1	2	86	-84	-4	-1	2	127	-127
-3	-1	2	157	177	-2	-1	2	266	275	1	-1	2	7o	-71
2	-1	2	1o3	-96	3	-1	2	5o	-5o	4	-1	2	1o9	1o4
5	-1	2	139	134	6	-1	2	24	-21	-7	o	2	58	55
-6	o	2	11	9	-5	o	2	64	56	-4	o	2	173	171
-3	o	2	89	-91	-2	o	2	211	-2o7	1	o	2	52	-5o
2	o	2	113	-1o4	3	o	2	49	45	5	o	2	128	-12o
6	o	2	47	-21	-6	1	2	35	-37	-5	1	2	38	-36
-4	1	2	13o	-141	-3	1	2	18	-14	-2	1	2	278	281
-1	1	2	122	114	o	1	2	218	-213	1	1	2	34	-28
2	1	2	143	138	3	1	2	115	-11o	4	1	2	18	16

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
5	1	2	151	148	-4	2	2	74	78	-3	2	2	55	52
-2	2	2	172	-18o	-1	2	2	37	-34	o	2	2	96	95
1	2	2	1o6	98	2	2	2	48	-46	3	2	2	78	76
4	2	2	8o	84	5	2	2	117	-116	-5	3	2	4	4
-4	3	2	54	-56	-3	3	2	86	-85	-2	3	2	126	131
-1	3	2	11o	11o	o	3	2	98	-92	1	3	2	99	-95
3	3	2	51	-51	4	3	2	9o	-87	5	3	2	97	95
-4	4	2	8o	78	-3	4	2	94	94	-2	4	2	86	-85
-1	4	2	116	-12o	o	4	2	26	25	1	4	2	77	73
2	4	2	28	34	3	4	2	3o	31	4	4	2	65	64
-4	5	2	4o	-39	-3	5	2	112	-11o	-2	5	2	3o	31
-1	5	2	118	121	o	5	2	8	4	1	5	2	65	-61
2	5	2	23	-3o	3	5	2	19	-18	-1	6	2	137	-137
o	6	2	59	-59	1	6	2	6o	61	-1	-8	3	53	-53
o	-8	3	13o	-121	-3	-7	3	59	-59	-2	-7	3	1o9	-1o7
-1	-7	3	19	14	o	-7	3	138	131	1	-7	3	26	26
2	-7	3	1o1	-1o3	-5	-6	3	42	41	-3	-6	3	46	48
-2	-6	3	134	133	-1	-6	3	42	41	o	-6	3	154	-154
1	-6	3	99	-98	2	-6	3	1o8	1o7	3	-6	3	56	53
-6	-5	3	73	68	-5	-5	3	38	-41	-3	-5	3	18	-16
-2	-5	3	145	-149	-1	-5	3	37	-39	o	-5	3	167	172
1	-5	3	162	162	2	-5	3	75	-74	3	-5	3	31	-25
4	-5	3	17	14	-6	-4	3	117	-115	-5	-4	3	23	-24
-3	-4	3	26	-31	-2	-4	3	169	169	-1	-4	3	87	85
o	-4	3	134	-131	1	-4	3	2o9	-2o9	2	-4	3	6o	59
3	-4	3	72	74	4	-4	3	29	-29	5	-4	3	43	45
-6	-3	3	134	14o	-5	-3	3	68	74	-4	-3	3	43	-44
-3	-3	3	34	16	-2	-3	3	12o	-116	-1	-3	3	197	-197
o	-3	3	91	89	1	-3	3	131	122	2	-3	3	27	-24
3	-3	3	85	-8o	4	-3	3	6	-5	5	-3	3	57	-59
-7	-2	3	3o	-32	-6	-2	3	153	-157	-5	-2	3	49	-48
-4	-2	3	46	47	-3	-2	3	16	-1o	-2	-2	3	3o	25
-1	-2	3	2o2	19o	o	-2	3	26	26	1	-2	3	134	-125
2	-2	3	85	-77	3	-2	3	122	122	4	-2	3	55	56
-7	-1	3	19	-18	-6	-1	3	166	169	-5	-1	3	62	64
-4	-1	3	72	-74	-3	-1	3	25	23	-2	-1	3	9	-1
-1	-1	3	238	-242	o	-1	3	12o	-11o	1	-1	3	294	296
2	-1	3	129	123	3	-1	3	92	-88	4	-1	3	19	-19
-7	o	3	55	52	-6	o	3	128	-131	-5	o	3	79	-79
-4	o	3	27	29	-3	o	3	22	-2o	-2	o	3	47	38
-1	o	3	183	184	o	o	3	8o	72	1	o	3	162	-16o
2	o	3	149	-144	3	o	3	35	29	4	o	3	46	39
5	o	3	11	-12	-6	1	3	77	81	-5	1	3	122	128
-2	1	3	213	2o5	-1	1	3	87	-93	o	1	3	151	-149
1	1	3	1o8	97	2	1	3	99	1o2	3	1	3	72	-69
4	1	3	1o9	-1o4	-6	2	3	59	-65	-5	2	3	1o5	-1o7
-4	2	3	15	13	-2	2	3	87	-91	-1	2	3	53	56
o	2	3	18o	175	1	2	3	77	-75	2	2	3	177	-178
3	2	3	32	-3o	4	2	3	1o5	1o5	5	2	3	38	38
-5	3	3	93	94	-4	3	3	13	-7	-3	3	3	14	-11
-2	3	3	69	66	o	3	3	212	-2o8	2	3	3	195	19o
3	3	3	58	56	4	3	3	63	-61	-5	4	3	73	-76

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-4	4	3	15	-18	-2	4	3	47	-48	-1	4	3	39	45
o	4	3	154	148	1	4	3	54	52	2	4	3	177	-169
3	4	3	99	-1oo	-2	5	3	36	36	-1	5	3	19	-22
o	5	3	125	-123	1	5	3	69	-64	2	5	3	134	133
-1	-8	4	13	-13	o	-8	4	25	22	1	-8	4	111	1o2
-4	-7	4	7o	69	-3	-7	4	93	96	-2	-7	4	7	1o
o	-7	4	1o	-5	1	-7	4	123	-122	2	-7	4	1o1	-1o1
3	-7	4	75	71	-5	-6	4	138	138	-4	-6	4	51	-51
-3	-6	4	1oo	-1o4	-2	-6	4	17	-13	-1	-6	4	26	-24
o	-6	4	36	-39	1	-6	4	77	73	2	-6	4	139	135
3	-6	4	55	-51	4	-6	4	128	-127	-6	-5	4	71	-71
-5	-5	4	139	-149	-4	-5	4	32	31	-3	-5	4	183	192
-2	-5	4	44	4o	-1	-5	4	25	27	o	-5	4	71	64
1	-5	4	48	-49	2	-5	4	154	-149	3	-5	4	17	16
4	-5	4	132	128	-6	-4	4	49	49	-5	-4	4	134	138
-3	-4	4	176	-174	-2	-4	4	7o	-66	-1	-4	4	21	-2o
o	-4	4	141	-134	1	-4	4	9	-12	2	-4	4	152	149
3	-4	4	79	79	4	-4	4	115	-113	5	-4	4	41	-34
-7	-3	4	78	79	-5	-3	4	14o	-148	-4	-3	4	91	-89
-3	-3	4	71	67	-2	-3	4	65	54	-1	-3	4	65	-58
o	-3	4	92	91	1	-3	4	45	41	2	-3	4	152	-153
3	-3	4	85	-86	4	-3	4	136	136	5	-3	4	1o1	1o4
-7	-2	4	82	-86	-5	-2	4	148	153	-4	-2	4	87	83
-3	-2	4	26	-2o	-2	-2	4	24	-16	-1	-2	4	39	-37
o	-2	4	45	-47	1	-2	4	56	-5o	2	-2	4	154	155
3	-2	4	111	114	4	-2	4	124	-119	5	-2	4	15o	-144
-7	-1	4	57	52	-6	-1	4	85	88	-5	-1	4	119	-114
-4	-1	4	175	-169	-3	-1	4	45	43	-2	-1	4	1o2	94
-1	-1	4	27	-17	o	-1	4	74	72	1	-1	4	65	37
2	-1	4	12o	-113	3	-1	4	131	-124	4	-1	4	84	87
5	-1	4	151	148	-7	o	4	42	-41	-6	o	4	1o4	-1o7
-5	o	4	92	89	-4	o	4	253	248	-3	o	4	25	18
-2	o	4	2o6	-2o5	-1	o	4	58	-55	o	o	4	133	-125
1	o	4	39	-38	2	o	4	69	71	3	o	4	2o6	2o3
4	o	4	16	14	5	o	4	134	-13o	-6	1	4	127	134
-5	1	4	11	-1o	-4	1	4	2o2	-2o5	-3	1	4	11	-14
-2	1	4	223	217	-1	1	4	28	-17	o	1	4	3o	3o
1	1	4	96	91	2	1	4	46	-44	3	1	4	211	-21o
4	1	4	37	-36	5	1	4	124	119	-6	2	4	1o5	-111
-4	2	4	155	159	-3	2	4	1o6	1o5	-2	2	4	12o	-122
-1	2	4	66	-69	o	2	4	29	-26	1	2	4	8o	-71
2	2	4	3o	22	3	2	4	168	162	4	2	4	49	52
-5	3	4	32	31	-4	3	4	139	-147	-3	3	4	155	-156
-2	3	4	63	64	-1	3	4	98	98	o	3	4	2o	19
1	3	4	56	54	2	3	4	17	24	3	3	4	11o	-11o
-4	4	4	121	125	-3	4	4	144	152	-2	4	4	26	-22
-1	4	4	86	-82	o	4	4	14	12	1	4	4	41	-39
2	4	4	47	-47	-1	5	4	81	78	o	5	4	24	23
-3	-8	5	74	7o	-2	-8	5	15o	147	-1	-8	5	34	28
o	-8	5	58	-58	-5	-7	5	21	17	-4	-7	5	112	114
-3	-7	5	41	-39	-2	-7	5	19o	-197	-1	-7	5	48	-51

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
o	-7	5	71	66	1	-7	5	8	6	2	-7	5	19	21
-5	-6	5	29	-26	-4	-6	5	136	-142	-3	-6	5	16	-1o
-2	-6	5	173	176	-1	-6	5	56	56	o	-6	5	65	-63
1	-6	5	43	-39	2	-6	5	32	-33	3	-6	5	84	-8o
-6	-5	5	5	2	-5	-5	5	15	12	-4	-5	5	139	142
-3	-5	5	138	137	-2	-5	5	148	-15o	-1	-5	5	139	-143
o	-5	5	99	97	1	-5	5	81	78	2	-5	5	45	42
3	-5	5	45	42	4	-5	5	22	21	-6	-4	5	7	7
-5	-4	5	9	9	-4	-4	5	131	-13o	-3	-4	5	1o7	-11o
-2	-4	5	189	181	-1	-4	5	222	217	o	-4	5	138	-128
1	-4	5	51	-52	3	-4	5	41	-4o	4	-4	5	35	-34
-7	-3	5	5	6	-5	-3	5	32	-31	-4	-3	5	87	82
-3	-3	5	76	7o	-2	-3	5	92	-91	-1	-3	5	293	-292
o	-3	5	67	64	1	-3	5	89	85	3	-3	5	54	52
4	-3	5	71	75	5	-3	5	76	-73	-7	-2	5	24	13
-6	-2	5	16	-15	-5	-2	5	51	48	-4	-2	5	43	-43
-3	-2	5	66	-63	-2	-2	5	19	-7	-1	-2	5	335	334
o	-2	5	23	26	1	-2	5	143	-137	2	-2	5	41	-42
3	-2	5	62	-67	4	-2	5	95	-93	5	-2	5	33	34
-7	-1	5	22	-2o	-6	-1	5	4o	38	-5	-1	5	75	-61
-4	-1	5	31	35	-3	-1	5	153	151	-2	-1	5	18	-15
-1	-1	5	281	-281	o	-1	5	138	-135	1	-1	5	95	92
2	-1	5	47	49	4	-1	5	93	9o	-7	o	5	48	51
-6	o	5	37	-33	-5	o	5	18	16	-4	o	5	38	-39
-3	o	5	214	-213	-2	o	5	1o7	-1o1	-1	o	5	15o	143
o	o	5	167	162	1	o	5	47	-53	2	o	5	35	-39
3	o	5	19	19	-6	1	5	33	31	-5	1	5	11	-5
-4	1	5	12	1o	-3	1	5	199	195	-2	1	5	144	14o
-1	1	5	137	-14o	o	1	5	218	-215	1	1	5	8	8
2	1	5	67	64	3	1	5	21	21	4	1	5	42	42
-4	2	5	64	63	-3	2	5	1o8	-1o7	-2	2	5	16o	-161
-1	2	5	1o6	1o2	o	2	5	256	248	1	2	5	3o	-3o
2	2	5	77	-8o	-5	3	5	17	-19	-4	3	5	43	-41
-3	3	5	112	111	-2	3	5	135	13o	-1	3	5	54	-55
o	3	5	211	-2o5	1	3	5	33	-29	2	3	5	94	96
3	3	5	15	1o	-4	4	5	16	1o	-3	4	5	39	-42
-2	4	5	127	-121	-1	4	5	5	2	o	4	5	154	147
1	4	5	55	54	-3	-8	6	43	39	-2	-8	6	8	-9
-1	-8	6	113	-1o4	o	-8	6	32	-27	1	-8	6	141	141
-5	-7	6	65	-66	-3	-7	6	46	-47	-2	-7	6	5	6
-1	-7	6	1o8	1o6	o	-7	6	112	1o9	1	-7	6	1o8	-1o7
2	-7	6	113	-113	-6	-6	6	45	5o	-5	-6	6	65	64
-4	-6	6	39	-42	-3	-6	6	25	29	-1	-6	6	137	-135
1	-6	6	1o9	1o7	2	-6	6	137	14o	3	-6	6	14	-14
-5	-5	6	78	-81	-4	-5	6	25	21	-3	-5	6	1o	-7
-2	-5	6	43	-39	-1	-5	6	124	122	o	-5	6	176	178
1	-5	6	4o	4o	2	-5	6	174	-169	3	-5	6	29	-27
4	-5	6	42	44	-7	-4	6	145	-148	-6	-4	6	36	-39
-5	-4	6	93	94	-4	-4	6	64	63	-3	-4	6	21	2o
-2	-4	6	79	72	-1	-4	6	23	-22	o	-4	6	191	-192
2	-4	6	193	189	3	-4	6	61	61	4	-4	6	45	-39

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-7	-3	6	141	142	-6	-3	6	47	43	-5	-3	6	11o	-11o
-4	-3	6	59	-53	-2	-3	6	69	-64	-1	-3	6	2o	-11
o	-3	6	21o	2o7	1	-3	6	67	69	2	-3	6	199	-196
3	-3	6	97	-98	4	-3	6	55	54	-7	-2	6	117	-114
-6	-2	6	65	-66	-5	-2	6	97	93	-4	-2	6	98	97
-3	-2	6	12	11	-2	-2	6	79	75	-1	-2	6	1o4	-92
o	-2	6	2o5	-199	1	-2	6	133	-131	2	-2	6	174	178
3	-2	6	144	144	4	-2	6	42	-39	-7	-1	6	136	129
-6	-1	6	149	145	-5	-1	6	6o	-59	-4	-1	6	136	-127
-3	-1	6	34	-3o	-2	-1	6	1o4	-93	-1	-1	6	1o3	1o1
o	-1	6	189	189	1	-1	6	161	16o	2	-1	6	9o	-92
3	-1	6	173	-176	4	-1	6	19	15	-6	o	6	2o1	-197
-5	o	6	22	23	-4	o	6	122	124	-3	o	6	37	-31
-2	o	6	23	-16	-1	o	6	29	31	o	o	6	149	-146
1	o	6	127	-125	2	o	6	83	79	3	o	6	144	141
4	o	6	6	5	-6	1	6	179	185	-5	1	6	17	18
-4	1	6	126	-124	-3	1	6	24	-23	-2	1	6	24	-17
-1	1	6	51	-51	o	1	6	69	67	1	1	6	136	132
2	1	6	2o	-24	3	1	6	121	-12o	-5	2	6	5o	-47
-4	2	6	175	173	-3	2	6	45	48	-2	2	6	28	-27
-1	2	6	52	52	o	2	6	12	-12	1	2	6	169	-168
2	2	6	33	-34	3	2	6	1o2	1oo	-4	3	6	114	-111
-3	3	6	65	-67	-2	3	6	19	15	-1	3	6	42	-43
o	3	6	6	-9	1	3	6	137	128	-2	4	6	17	-16
-1	4	6	2o	21	-4	-8	7	126	-127	-3	-8	7	3o	27
-2	-8	7	82	78	-1	-8	7	11	13	o	-8	7	28	26
1	-8	7	37	31	-5	-7	7	68	69	-4	-7	7	181	181
-3	-7	7	3o	33	-2	-7	7	82	-79	-1	-7	7	16	-17
o	-7	7	9	1o	1	-7	7	38	-33	2	-7	7	63	67
-6	-6	7	115	115	-5	-6	7	12	-17	-4	-6	7	179	-178
-3	-6	7	82	-84	-2	-6	7	112	113	o	-6	7	14	-15
1	-6	7	37	34	2	-6	7	35	-36	3	-6	7	13o	-13o
-6	-5	7	124	-119	-5	-5	7	4	5	-4	-5	7	178	175
-3	-5	7	89	84	-2	-5	7	153	-152	-1	-5	7	94	-87
o	-5	7	22	2o	1	-5	7	73	-71	2	-5	7	5	4
3	-5	7	1o7	1o9	-7	-4	7	1o	14	-6	-4	7	126	123
-5	-4	7	79	75	-4	-4	7	139	-137	-3	-4	7	125	-126
-2	-4	7	87	85	-1	-4	7	117	113	o	-4	7	25	-23
1	-4	7	74	75	2	-4	7	33	32	3	-4	7	1o4	-99
4	-4	7	1o4	-1o3	-7	-3	7	2o	-19	-6	-3	7	124	-12o
-5	-3	7	149	-15o	-4	-3	7	112	1o5	-3	-3	7	157	151
-2	-3	7	96	-92	-1	-3	7	1o5	-1o3	o	-3	7	45	36
2	-3	7	69	-68	3	-3	7	138	141	4	-3	7	148	152
-7	-2	7	13	-11	-6	-2	7	76	75	-5	-2	7	13o	125
-4	-2	7	78	-77	-3	-2	7	2o4	-199	-2	-2	7	22	19
-1	-2	7	1o9	1o5	o	-2	7	52	49	1	-2	7	28	31
2	-2	7	1oo	96	3	-2	7	85	-85	4	-2	7	146	-148
-7	-1	7	3o	24	-6	-1	7	7o	-68	-5	-1	7	116	-1o8
-4	-1	7	55	5o	-3	-1	7	245	234	-2	-1	7	129	127
-1	-1	7	98	-92	o	-1	7	7o	-71	2	-1	7	97	-96
-6	o	7	39	4o	-5	o	7	151	147	-4	o	7	19	16

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-3	o	7	235	-232	-2	o	7	88	-86	-1	o	7	89	91
o	o	7	48	5o	1	o	7	16	16	2	o	7	92	91
3	o	7	37	35	-6	1	7	21	-22	-5	1	7	117	-115
-4	1	7	82	-8o	-3	1	7	116	115	-2	1	7	53	51
-1	1	7	79	-76	o	1	7	67	-67	1	1	7	21	-18
2	1	7	48	-43	3	1	7	29	-3o	-5	2	7	1oo	98
-4	2	7	121	122	-3	2	7	1o2	-1oo	-2	2	7	136	-134
-1	2	7	49	53	o	2	7	56	54	2	2	7	3o	26
-3	3	7	51	47	-2	3	7	143	141	-1	3	7	21	-22
o	3	7	57	-56	-4	-8	8	32	42	-3	-8	8	15o	142
-1	-8	8	16o	-149	o	-8	8	71	-69	1	-8	8	64	62
-5	-7	8	24	19	-4	-7	8	9	-9	-3	-7	8	135	-128
-2	-7	8	28	-3o	-1	-7	8	157	148	o	-7	8	93	89
1	-7	8	7o	-69	2	-7	8	34	-34	-5	-6	8	9	-8
-4	-6	8	25	-25	-3	-6	8	12o	12o	-2	-6	8	1o2	1o3
-1	-6	8	114	-113	o	-6	8	129	-129	1	-6	8	48	47
2	-6	8	59	62	-6	-5	8	17	14	-5	-5	8	12	2
-4	-5	8	21	26	-3	-5	8	131	-131	-2	-5	8	168	-166
-1	-5	8	1o7	1o7	o	-5	8	158	153	1	-5	8	49	-49
2	-5	8	66	-69	3	-5	8	18	19	-7	-4	8	99	-95
-6	-4	8	22	-2o	-5	-4	8	44	44	-4	-4	8	15	-12
-3	-4	8	88	85	-2	-4	8	184	174	-1	-4	8	35	-33
o	-4	8	135	-135	1	-4	8	41	-4o	2	-4	8	43	46
3	-4	8	24	-27	-7	-3	8	99	98	-6	-3	8	4o	4o
-5	-3	8	18	-21	-4	-3	8	33	29	-3	-3	8	12	-13
-2	-3	8	177	-179	-1	-3	8	65	-59	o	-3	8	182	18o
1	-3	8	1o3	1o2	2	-3	8	57	-56	-7	-2	8	1o9	-1o9
-6	-2	8	6o	-57	-5	-2	8	21	-2o	-4	-2	8	86	-81
-3	-2	8	48	-4o	-2	-2	8	18o	184	-1	-2	8	97	87
o	-2	8	163	-166	1	-2	8	1o5	-1o3	2	-2	8	56	54
3	-2	8	34	35	-6	-1	8	73	7o	-5	-1	8	46	47
-4	-1	8	63	57	-3	-1	8	4o	33	-2	-1	8	317	-139
o	-1	8	114	111	1	-1	8	94	91	2	-1	8	28	-26
3	-1	8	47	-48	-6	o	8	1o8	-1o3	-4	o	8	59	-55
-3	o	8	43	-44	-2	o	8	125	117	-1	o	8	16o	157
o	o	8	37	-37	1	o	8	1o2	-99	-5	1	8	25	-23
-4	1	8	1o	-16	-3	1	8	5o	5o	-2	1	8	56	-52
-1	1	8	142	-142	o	1	8	27	21	1	1	8	156	15o
2	1	8	33	3o	-3	2	8	72	-77	-2	-2	8	3o	26
-1	2	8	12o	117	-4	-8	9	95	-9o	-2	-8	9	52	-5o
-1	-8	9	52	-48	o	-8	9	83	81	-5	-7	9	35	31
-4	-7	9	1o9	1o8	-3	-7	9	8	2	-2	-7	9	19	21
-1	-7	9	94	9o	o	-7	9	68	-65	1	-7	9	138	-14o
-6	-6	9	133	129	-4	-6	9	1o7	-1oo	-3	-6	9	36	-33
-1	-6	9	1o3	-98	o	-6	9	37	38	1	-6	9	153	155
2	-6	9	49	49	-6	-5	9	158	-152	-5	-5	9	63	-59
-4	-5	9	5o	47	-3	-5	9	39	4o	-2	-5	9	23	21
-1	-5	9	119	113	o	-5	9	38	37	1	-5	9	144	-143
2	-5	9	83	-79	-7	-4	9	22	-21	-6	-4	9	18o	178
-5	-4	9	113	116	-4	-4	9	71	-68	-3	-4	9	19	-13
-1	-4	9	95	-9o	o	-4	9	65	-65	1	-4	9	123	122

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	-4	9	84	9o	3	-4	9	116	-122	-7	-3	9	55	53
-6	-3	9	1o7	-1o4	-5	-3	9	98	-1o2	-4	-3	9	53	53
-3	-3	9	75	74	-1	-3	9	132	125	o	-3	9	44	43
1	-3	9	125	-125	2	-3	9	134	-133	3	-3	9	58	57
-6	-2	9	71	65	-5	-2	9	15o	142	-4	-2	9	13	-11
-3	-2	9	161	-147	-2	-2	9	6	-2	-1	-2	9	94	-93
o	-2	9	65	-65	1	-2	9	98	97	2	-2	9	161	167
-6	-1	9	41	-41	-5	-1	9	171	-167	-4	-1	9	32	-33
-3	-1	9	96	96	o	-1	9	81	86	1	-1	9	51	-49
2	-1	9	162	-162	-5	o	9	144	14o	-4	o	9	46	47
-3	o	9	5o	-41	o	o	9	77	-76	-4	1	9	99	-96
-3	1	9	46	44	-2	1	9	3o	25	-1	1	9	36	33
o	1	9	1o9	1o7	-3	-8	1o	146	139	-2	-8	1o	27	27
-1	-8	1o	63	-57	o	-8	1o	1o	7	-5	-7	1o	113	1o7
-4	-7	1o	48	46	-3	-7	1o	116	-112	-2	-7	1o	93	-92
-1	-7	1o	68	65	o	-7	1o	23	-23	1	-7	1o	9	7
-6	-6	1o	21	24	-5	-6	1o	1o4	-1o2	-4	-6	1o	68	-66
-3	-6	1o	96	96	-2	-6	1o	15o	152	-1	-6	1o	62	-58
o	-6	1o	19	-2o	-6	-5	1o	64	-66	-5	-5	1o	81	8o
-4	-5	1o	94	92	-3	-5	1o	76	-72	-2	-5	1o	174	-168
o	-5	1o	39	4o	1	-5	1o	1o	13	2	-5	1o	81	8o
-6	-4	1o	74	75	-5	-4	1o	62	-63	-4	-4	1o	161	-158
-3	-4	1o	17	11	-2	-4	1o	2o2	194	-1	-4	1o	19	23
o	-4	1o	61	-59	2	-4	1o	68	-65	-6	-3	1o	51	-52
-5	-3	1o	44	51	-4	-3	1o	174	17o	-3	-3	1o	32	31
-2	-3	1o	171	-17o	-1	-3	1o	72	-7o	o	-3	1o	45	42
1	-3	1o	27	28	2	-3	1o	42	43	-6	-2	1o	41	41
-5	-2	1o	28	-31	-4	-2	1o	18o	-179	-3	-2	1o	36	-41
-2	-2	1o	183	18o	-1	-2	1o	182	18o	o	-2	1o	35	-34
1	-2	1o	11	-1o	-6	-1	1o	34	-35	-5	-1	1o	6	8
-4	-1	1o	183	181	-3	-1	1o	69	68	-2	-1	1o	13o	-128
-1	-1	1o	166	-166	-5	o	1o	24	23	-4	o	1o	99	-1o1
-3	o	1o	96	-95	-2	o	1o	68	65	-1	o	1o	135	134
-3	1	1o	129	131	-2	1	1o	32	-34	-4	-8	11	41	4o
-3	-8	11	32	3o	-2	-8	11	1o6	-1o4	-1	-8	1o	123	-12o
-5	-7	11	16	18	-4	-7	11	61	-62	-3	-7	11	71	-76
-2	-7	11	99	1o2	-1	-7	11	162	159	o	-7	11	46	-47
-6	-6	11	57	53	-4	-6	11	54	55	-3	-6	11	86	89
-2	-6	11	78	-76	-1	-6	11	188	-188	1	-6	11	152	158
-6	-5	11	85	-8o	-5	-5	11	56	-59	-4	-5	11	39	-38
-3	-5	11	82	-8o	-2	-5	11	66	64	-1	-5	11	159	159
o	-5	11	37	39	1	-5	11	123	-131	-6	-4	11	53	49
-5	-4	11	33	33	-4	-4	11	18	-17	-3	-4	11	83	84
-2	-4	11	29	-26	-1	-4	11	167	-167	o	-4	11	94	-93
1	-4	11	1o1	1o6	-6	-3	11	44	-43	-5	-3	11	42	-41
-4	-3	11	35	32	-3	-3	11	87	-85	-2	-3	11	7	-3
-1	-3	11	15o	153	o	-3	11	1oo	99	1	-3	1	94	-95
-5	-2	11	64	65	-3	-2	11	68	67	-2	-2	11	71	71
-1	-2	11	114	-113	o	-2	11	13o	-128	1	-2	11	69	73
-5	-1	11	86	-85	-4	-1	11	17	-13	-3	-1	11	42	-43

Fortsetzung Tabelle 6.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-2	-1	11	77	-77	-1	-1	11	8o	8o	o	-1	11	144	148
-3	o	11	21	15	-2	o	11	59	57	-3	-8	12	47	43
-2	-8	12	16	2o	-5	-7	12	135	13o	-4	-7	12	77	73
-3	-7	12	57	-59	-2	-7	12	37	-33	-1	-7	12	25	-21
-5	-6	12	1o3	-1o3	-4	-6	12	99	-96	-3	-6	12	48	48
-2	-6	12	52	51	o	-6	12	71	72	-6	-5	12	11o	-1o8
-5	-5	12	1o3	1o6	-4	-5	12	142	146	-3	-5	12	42	-42
-2	-5	12	46	-46	o	-5	12	48	-43	-5	-4	12	83	-86
-4	-4	12	146	-149	-3	-4	12	4	5	-2	-4	12	52	52
-1	-4	12	13	5	o	-4	12	45	43	-5	-3	12	32	34
-4	-3	12	156	154	-3	-3	12	39	38	-2	-3	12	9o	-88
-1	-3	12	41	-43	o	-3	12	53	-55	-5	-2	12	21	2o
-4	-2	21	156	-151	-3	-2	12	57	-57	-2	-2	12	72	69
-1	-2	12	28	31	-4	-7	13	117	-116	-3	-7	13	116	-117
-2	-7	13	67	69	-5	-6	13	34	-38	-3	-6	13	142	152
-2	-6	13	52	-52	-1	-6	13	122	-123	-5	-5	13	64	69
-3	-5	13	137	-142	-2	-5	13	9	-1o	-1	-5	13	123	13o
-5	-4	13	62	-67	-3	-4	13	117	125	-2	-4	31	53	54
-1	-4	13	1o5	-1o7	-3	-3	13	132	-142	-2	-3	13	86	-98

III. DAS VERHALTEN VON PHOSPHINSÄUREN GEGENÜBER $Re_2(CO)_{1o}$, EIN WEG ZUR DARSTELLUNG VON TRICARBONYL(DIORGANYLPHOSPHINATO)-KOMPLEXEN DES RHENIUMS

III.1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (L = THF, Dioxan)

Komplexe der Dimethyphosphinsäure mit Rheniumcarbonylsystemen sind, wie bereits in Kapitel I.1. beschrieben, auf Grund der Redoxempfindlichkeit von Silberdimethylphosphinat über die sogenannte Silbersalzmethode nicht zugänglich.

Vor mehr als 1o Jahren wurden jedoch bereits Eisenpentacarbonyl und Chromhexacarbonyl mit Diphenylphosphinsäure photolytisch umgesetzt[21]. Die Reaktionen führten zu polymeren, strukturell nicht näher untersuchten Phosphinato-Komplexen von Eisen und Chrom. Die Photolyse beruht auf einer oxidativen Decarbonylie-

rung des betreffenden Carbonyls durch die H-acide Phosphinsäure (vgl. Tabelle 1), wobei Wasserstoff eliminiert wird[45].

Setzt man in analoger Weise $Re_2(CO)_{10}$ mit Phosphinsäuren R_2PO_2H (R = CH_3, C_6H_5) in THF bei Raumtemperatur um, so erhält man die dimeren oder polymeren THF-Addukte $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$:

$$n/2\ Re_2(CO)_{10} + n\ R_2PO_2H \xrightarrow[THF]{20\,^{\circ}C/h\cdot\nu} [R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n/2\ H_2 + 2n\ CO \qquad (5)$$

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen photochemisch intermediär gebildeten Rhenium-THF-Komplex[46], der erst in einem weiteren Schritt als Folge einer Photoreaktion mit der betreffenden Phosphinsäure unter Oxidation des Rheniums zum Endprodukt führt. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß sich die THF-Lösung von $Re_2(CO)_{10}$ beim Bestrahlen, unabhängig von der Anwesenheit des Liganden, dunkelorange bis hellrot verfärbt. Erst bei weiterer Bestrahlung der Reaktanden bilden sich die farblosen Tricarbonylphosphinato-Komplexe des Rheniums, die selbst in polaren organischen Solventien nur schwerlöslich sind. Lediglich die Methylverbindung läßt sich aus heißem THF umkristallisieren, wobei man große Kristalle erhält, die aber beim Trocknen im Hochvakuum fast wieder amorphes Aussehen bekommen. Aus Pulver-Guinier Aufnahmen erkennt man die mikrokristalline Struktur von $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ (R = CH_3, C_6H_5). Beide Verbindungen sind wenig flüchtig und zersetzen sich oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen, so daß sich der Polymerisations-

grad massenspektroskopisch nicht einwandfrei ermitteln läßt. Infolge der Schwerlöslichkeit versagen auch Molmassebestimmungen. Im Massenspektrum von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ findet man indessen Bruchstücke mit drei, in demjenigen von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ mit zwei Rheniumatomen, die jedoch nur sehr geringe Intensität aufweisen. Obwohl eine dimere Struktur nicht ganz ausgeschlossen werden kann, deuten die Massenspektren doch eher auf eine polymere Anordnung hin. Das koordinativ gebundene THF läßt sich, wie weitere Versuche zeigen, leicht durch andere Lewis-Basen wie Dioxan austauschen. Am einfachsten erhält man dioxanhaltige Komplexe durch UV-Bestrahlung von $Re_2(CO)_{10}$ mit Phosphinsäuren, z.B. $(C_6H_5)_2PO_2H$ in diesem Solvens:

$$n/2\ Re_2(CO)_{10} + n\ (C_6H_5)_2PO_2H \xrightarrow[\text{Dioxan}]{20\,^{\circ}C/h\cdot\nu} [(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3Dioxan]_n + n/2\ H_2 + 2n\ CO \quad (6)$$

Im Gegensatz zur tief orangefarbenen THF-Lösung entsteht beim Bestrahlen von $Re_2(CO)_{10}$ in Dioxan eine goldgelbe Lösung, die sich nach dem Hinzufügen des Liganden aufhellt. Die isolierte farblose Verbindung erwies sich elementaranalytisch als $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3Dioxan]_n$. Sie zersetzt sich oberhalb 220 °C ohne zu schmelzen und löst sich selbst in polaren organischen Solventien schlecht. Im übrigen ist sie dem entsprechenden THF-Komplex an die Seite zu stellen.

III.2. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Von den Rheniumkomplexen $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ wurden die IR- und Raman-Spektren zwischen 4ooo und 2oo cm^{-1} aufgenommen (Phase fest/KBr bzw. Festkörper). Die Anwesenheit der Solvens-Liganden THF bzw. Dioxan macht sich in den Spektren durch die charakteristischen Etherschwingungen (ν_{as}- und $\nu_s(C_2O)$) sowie durch $\rho(CH_2)$ (vgl. Tabelle 7) bemerkbar. Im 5μ-Bereich beobachtet man jeweils zwei intensive Absorptionen entsprechend terminalen CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = A_1 + E$ (Pseudo-C_{3v}-Lokalsymmetrie). Die E-Schwingung ist vor allem in den IR-Spektren infolge Symmetrieerniedrigung aufgespalten. Lage und Frequenzdifferenz lassen jedoch zweifelsfrei auf cis-$Re(CO)_3$-Anordnungen schließen.

Zur Festlegung von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ wurden in den Phenylverbindungen auch die relevanten in-plane Deformationsschwingungen ß(C-H) zugeordnet[36]. Während $\nu_{as}(PO_2)$ gegenüber $(C_6H_5)_2PO_2Na$ um ca. 5o cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist[14], bleibt $\nu_s(PO_2)$ praktisch lagekonstant. Dieses Verhalten wurde auch schon bei $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und den entsprechenden Dithiophosphinato-Komplexen beobachtet[14]. Dagegen ist in den Spektren von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ die antisymmetrische und symmetrische PO_2-Valenzschwingung um 2o-15 cm^{-1} langwellig verschoben. In jedem Fall läßt sich jedoch aus der Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ eine Verknüpfung über beide Sauerstoffatome an das Rhenium ableiten. In Verbindung mit den Massenspektren kommt wahrscheinlich eine polymere Struktur in Frage (vgl. Abbildung 6).

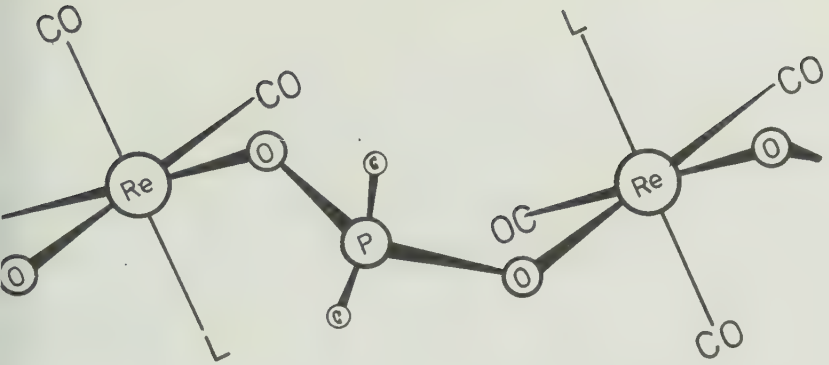


Abbildung 6. Wahrscheinliche Struktur von $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5; L = THF, Dioxan; $n = \infty$)

Auf Seite 38 befindet sich Tabelle 7 mit den wichtigsten IR- und Raman-Daten der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$.

Tabelle 7. Einige charakteristische Grundschwingungen in den IR- und Raman-Spektren (in cm^{-1}) der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; L = THF, Dioxan); für R = CH_3 bezieht sich die Zuordnung ν_{as}- und $\nu_s(CH_2)$ auch auf ν_{as}- und $\nu_s(CH_3)$; Phase IR: fest/KBr; Phase Raman: Festkörper.

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3Dioxan]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2990 s	2980 s-m	2995 ss	2990 s 2966 s	2975 ss	2987 s 2966 s	$\nu_{as}(CH_2)$
2928 ss 2890 ss	2925 m 2892 s	2915 ss 2885 ss	2904 s 2884 ss	2925 ss 2865 s	2907 s 2869 s	$\nu_s(CH_2)$
2020 st	2018 s-m	2022 st	2019 s	2025 st	2026 s	$\nu(C-O)(A_1)$
1908 sch 1886 sst	1896 m 1870 m	1908 sch 1886 sst	1887 st	1910 sch 1890 sst	1890 m	$\nu(C-O)(E)$
		1180 sch	1187 s	----	1184 s	ß(C-H)(a)
		1165 sch	1160 ss	----	1164 s	ß(C-H)(c)
1153 st	----	1146 st	----	1146 m-st	----	$\nu_{as}(PO_2)$
		1130 st	1134 m	1130 st	1131 m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2](q)$
		1071 s	1072 sss	1065 s-m,b	1072 ss	ß(C-H)(d) + $\nu_{as}(C_2O)$
1056 m-st	1063 s	1038 m-st	1043 s-m	1039 m	1047 s	$\nu_s(PO_2)$
		1029 m 1017 st	1024 s	1019 m-st	1018 sch	ß(C-H)(b)
		999 m	1004 st	999 m-st	998 st	ring(p)
920 ss	928 ss	916 s	919 s	930 s	928 ss	$\nu_s(C_2O)$
872 m	875 s	878 m	884 s	877 m	----	$\rho(CH_3)$

III.3. Darstellung und Eigenschaften von Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)-Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (R = CH_3, C_6H_5)

In früheren Arbeiten [14,15,19] sind bereits Tricarbonyl(dithio- und thiophosphinato)-Komplexe von Mangan und Rhenium des Typs $[R_2PSElM(CO)_3]_2$ (R = C_2H_5, C_6H_5; El = S, O; M = Mn, Re) beschrieben worden. Die dimere Struktur von $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse, diejenige von $[(C_6H_5)_2POSRe(CO)_3]_2$ durch Massenspektren und Molmassebestimmungen bewiesen. Das Dimerisierungsbestreben der monomeren $R_2PSElM(CO)_3$-Fragmente nimmt vom Schwefel zum Sauerstoff hin zu. Aus diesem Grund schien es von Interesse, auch entsprechende Phosphinato-Komplexe zu synthetisieren, wozu sich mehrere Wege anbieten.

So erhält man $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ durch Erwärmen des polymeren THF-Komplexes $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ auf 13o °C:

$$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n \xrightarrow[N_2]{13o\,^\circ C} [(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_n + n\ THF \quad (7)$$

Wegen der größeren Stabilität von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ entsteht die analoge Phenylverbindung nicht direkt aus dem THF-Komplex. Zunächst muß THF bei 5o °C durch Aceton substituiert werden, welches sich dann bei 13o °C im Hochvakuum quantitativ abspalten läßt:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n \xrightarrow[5o\,^\circ C]{Aceton} [R_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n + n\ THF \quad (8)$$

R = C_6H_5

$$[R_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n \xrightarrow[HV]{13o\,^\circ C} [R_2PO_2Re(CO)_3]_n + n\ (CH_3)_2CO \quad (9)$$

Der Aceton-Komplex ist formal den THF- und Dioxan-Addukten an die Seite zu stellen, wofür vor allem die IR-Spektren sprechen (ν(C-O): 2o25 st, 19o9 sst, 1895 sst; ν(>C=O): 1674 m-st; $\nu_{as}(PO_2)$ + β(C-H)(c): 1158 st; $\nu_s(PO_2)$: 1o4o st).
Zur gleichen Verbindung gelangt man auch bei der Umsetzung von Silberdiphenylphosphinat mit $BrRe(CO)_5$ oder durch CO-Abspaltung aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ in n-Heptan bei 95 °C:

$$n\ BrRe(CO)_5 + n\ R_2PO_2Ag \xrightarrow[95\ ^\circ C]{n\text{-Heptan}} [R_2PO_2Re(CO)_3]_n + 2n\ CO + n\ AgBr \quad (1o)$$

R = C_6H_5

$$n\ [R_2PO_2Re(CO)_4]_2 \underset{n\text{-Heptan 2o }^\circ C}{\overset{n\text{-Heptan 95 }^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\ [R_2PO_2Re(CO)_3]_n + 2n\ CO \quad (11)$$

Gleichung (11) ist reversibel; leitet man durch eine Suspension von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ in n-Heptan bei Raumtemperatur mehrere Stunden CO, so bildet sich $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ zurück. Damit gelingt die CO-Aufnahme bereits unter wesentlich milderen Bedingungen als bei den vergleichbaren Carboxylato- und Dithiophosphinato-Komplexen des Rheniums[9,14]. Die fast farblosen, gegenüber nukleophilen Agentien sehr empfindlichen Komplexe sind in unpolaren organischen Solventien unlöslich und zersetzen sich erst oberhalb 23o °C ohne zu schmelzen. In polaren organischen Lösungsmitteln (THF, Aceton oder sogar CH_2Cl_2) bilden sich sofort die entsprechenden Solvens-Addukte zurück.

III.4. Diskussion der IR-Spektren und der Struktur

Die IR-Spektren der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ zeichnen sich im

Tabelle 8. Einige charakteristische Grundschwingungen in den IR-Spektren (in cm^{-1}) der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (R = CH_3, C_6H_5); Phase: fest/KBr

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_n$	$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$	Zuordnung
2o4o st	2o41 st 2o2o m	ν(C-O)
1938 sch	1940 sch	ν(C-O)
1895 sst	19o2 sst	ν(C-O)
	119o sch	ß(C-H)(a)
1145 st	1163 m	ν(P-O) + ß(C-H)(c)
	1132 m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$(q)
	1o73 ss	ß(C-H)(d)
1o55 m	1o39 s	ν(P-O)
	1o18 s	ß(C-H)(b)
	999 s	ring(p)
965 st	946 m	ν(P-O)

5µ-Bereich durch drei starke Absorptionen endständiger CO-Gruppen aus, die auf Grund ihrer Frequenzdifferenz und Intensität auf eine cis-$Re(CO)_3$-Anordnung schließen lassen. Eine Bestimmung der Punktgruppe und damit eine Zuordnung von Schwingungsrassen erscheint nicht sinnvoll, da sich spektroskopisch keine Anhaltspunkte ergeben, ob eine dimere oder polymere Struktur vorliegt. Auffallend ist jedoch die um ca. 2o cm^{-1} kurzwellige Verschiebung der CO-Absorptionen gegenüber anderen Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium-Komplexen. Die dadurch zum Ausdruck kommende schwächere Metall-Kohlenstoff-π-Bindung muß im Zusammenhang mit den im Bereich von 12oo - 9oo cm^{-1} auftre-

tenden P-O-Valenzschwingungen gesehen werden (vgl. Abbildung 7), die eine andere Koordination des Phosphinat-Liganden an das Rhenium vermuten lassen.

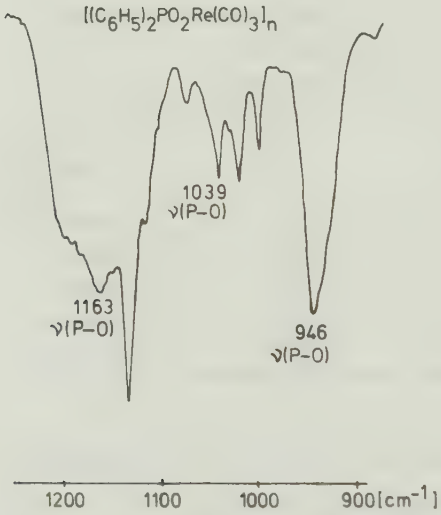


Abbildung 7. IR-Spektrum von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ im Bereich der P-O-Valenzschwingungen (Phase fest/KBr)

Für eine Struktur mit dreifach verbrückendem Sauerstoff spricht vor allem die stark langwellig verschobene, bei ca. 95o cm^{-1} (vgl. Tabelle 8) mit großer Intensität auftretende ν(P-O), die bei den einfachen Phosphinat-Brücken nicht zu beobachten ist. Dies steht auch in guter Übereinstimmung mit dem bei den Tricarbonyl(dithio- und thiophosphinato)-Komplexen des Rheniums

gefundenen Strukturprinzip [14,15,19]. Ob eine dimere oder polymere Struktur bei den Phosphinato-Komplexen vorliegt, bleibt dem Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten (vgl. Abbildung 8).

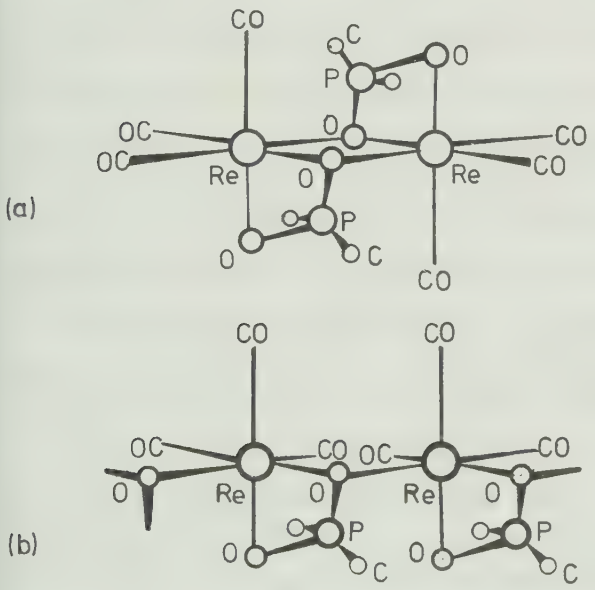


Abbildung 8. Dimere (a) oder polymere (b) Struktur der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit dreifach verbrückendem Sauerstoff.

IV. DAS VERHALTEN DER POLYMEREN KOMPLEXE $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ GEGENÜBER EIN- UND ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN UNTERSCHIEDLICHER π-ACCEPTORSTÄRKE

Im Anschluß an frühere Arbeiten[14,15,18,19,40,47,48] über das Verhalten von Dithio- und Thiophosphinato-Komplexen einiger

Metalle in niedrigen Oxidationsstufen gegenüber Liganden unterschiedlicher π-Acceptoreigenschaften wurden entsprechende Versuche nunmehr auch auf Phosphinato-Komplexe ausgedehnt.

Ausgangspunkt für diese Substitutionsreaktionen bildeten die polymeren THF-Addukte des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ (R = CH_3, C_6H_5). Hierbei erschien es vor allem von Interesse, ob ein Ligandenaustausch unter Beibehaltung des polymeren Strukturgerüstes oder eine Umorientierung in der Bindung der Phosphinat-Liganden an die zentralen Rheniumatome stattfindet. Grundsätzlich sind dabei monomere oder dimere Komplexe mit einzähnigen oder zweizähnig chelatbildenden bzw. verbrückenden Phoshpinat-Liganden zu erwarten. Bei den Dithiophosphinato-Komplexen des Rheniums gelang die Darstellung aller dieser Verbindungstypen[40,46]. Schließt man in die Betrachtung die mit den Phosphinato-Komplexen gut vergleichbaren Carboxylato-Komplexe mit ein, so ist dort eine Chelatbildung nicht beobachtet worden[9]. Erst in einer neueren Arbeit berichten MONICA, MALASSERO et al.[12] auch über monomere Carboxylato-Komplexe mit jeweils zwei trans-ständigen Triphenylphosphinsubstituenten, in denen der RCO_2^--Ligand zweizähnig an das zentrale Rheniumatom gebunden ist. Geht man von $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ aus, so ist eine Disubstitution durch Triphenylphosphin oder ähnliche Substituenten in trans-Stellung auf Grund des Trans-Effektes wenig wahrscheinlich. Einkernige Komplexe mit zweizähnig gebundenem Phosphinat-Liganden sind deshalb auf diesem Wege nicht zu erwarten.

Für die Substitutionsreaktionen wurden speziell Triphenylphos-

phin, 1,2-Diphenylphosphinäthan und Ammoniak verwendet.

IV.1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $L = P(C_6H_5)_3$, diphos; $n = 2$ oder ∞)

An Hand der Umsetzungen mit Triphenylphosphin und 1,2-Diphenylphosphinäthan sollte untersucht werden, ob die Solvensmoleküle in den Verbindungen $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ unter Beibehaltung der polymeren Struktur substituiert werden, oder eine Neuorientierung der Phosphinat-Liganden eintritt. Hierzu werden die THF-Addukte zunächst mit $P(C_6H_5)_3$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 oder Benzol umgesetzt:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n\ P(C_6H_5)_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{20\,^\circ C} [R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n + n\ THF \quad (n = 2 \text{ oder } \infty) \qquad (12)$$

Die farblosen, schwerlöslichen Komplexe zersetzen sich oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen. Die schlechte Löslichkeit und geringe Flüchtigkeit verhindern exakte Bestimmnugen ihrer Molekülgröße. Osmometrische und kryoskopische Methoden versagen ebenso wie massenspektroskopische Untersuchungen mittels Elektronenstoßionisation bzw. Felddesorption, so daß eine dimere Achtringstruktur (vgl. $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$) gleichermaßen in Frage kommt wie eine polymere, intermolekulare Verknüpfung der Rheniumatome über Phosphinat-Brücken.

Allerdings weist eine bei der Reaktion auffallende Beobachtung eher auf Dimere hin. Suspendiert man den THF-Komplex in CH_2Cl_2, so wird die trübe Lösung bei Zugabe von $P(C_6H_5)_3$ sofort klar,

und nach wenigen Minuten scheidet sich eine farblose Verbindung ab. Offentsichtlich werden die Phosphinat-Ketten zunächst gespalten, nach dem Eintritt von $P(C_6H_5)_3$ bildet sich dann der wahrscheinlich dimere Komplex mit Achtringstruktur.
Das Phenylderivat erhält man auch aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und $P(C_6H_5)_3$:

$$n/2\ [R_2PO_2Re(CO)_4]_2 + n\ PR_3 \xrightarrow[\text{Benzol}]{20\,^{\circ}C} [R_2PO_2Re(CO)_3PR_3]_n + n\ CO \quad (n = 2 \text{ oder } \infty) \qquad (13)$$
$$(R = C_6H_5)$$

Hier beobachtet man nach kurzer Zeit eine auf freiwerdendes CO zurückzuführende Gasentwicklung unter gleichzeitiger Trübung der zunächst klaren Reaktionslösung.
Gemäß Gl. (12) und (13) werden auch mit überschüssigem Triphenylphosphin immer nur Komplexe des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ gebildet. Unter diesen Bedingungen besteht also keine Möglichkeit, die den Dithio- und Thiophosphinato-Komplexen[34,19] analogen monomeren Chelatkomplexe $R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3$ bzw. Carboxylato-Komplexen[9] entsprechenden Monomeren des Typs $R_2PO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ darzustellen.
Da die vorstehend beschriebenen Versuche in keinem Fall zu monomeren Phosphinato-Komplexen führten, wurden die polymeren THF-Addukte unter den gleichen Bedingungen mit dem zweizähnigen, zur Chelatbildung neigenden 1,2-Diphenylphosphinäthan (diphos) umgesetzt:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n\ \text{diphos} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{20\,^{\circ}C} [R_2PO_2Re(CO)_3\text{diphos}]_n + n\ THF \quad (n = 2, \infty) \qquad (14)$$
$$(R = CH_3,\ C_6H_5)$$

Die farblosen dimeren oder polymeren kristallinen Verbindungen sind in polaren organischen Solventien mäßig löslich und zersetzen sich sich ohne zu schmelzen oberhalb von 2oo °C. Infolge der geringen Löslich- und Flüchtigkeit versagen auch hier alle bekannten Methoden zur Molmassebestimmung.
Die Methyl- und Phenylverbindung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse in bemerkenswerter Weise wie aus den noch später zu diskutierenden IR- und ^{31}P-NMR-Spektren eindeutig hervorgeht. Während die Phosphinat-Verbrückung im Methylderivat erhalten bleibt, und der diphos-Ligand einzähnig an das Rhenium koordiniert ist, findet man bei der Phenylverbindung entgegengesetzte Verhältnisse. Diphos verbrückt die Rheniumatome, an die jeweils die $R_2PO_2^-$-Liganden nur mehr einzähnig gebunden sind.

IV.2. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren der triphenylphosphinhaltigen Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ sind im 5μ-Bereich durch drei intensive C-O-Banden gekennzeichnet. Aus ihrer Lage, Frequenzdifferenz und Intensität ergibt sich eine faciale Anordnung der drei endständigen CO-Gruppen. Die Substitution von THF durch Triphenylphosphin führt zu einer weitern Symmetrieerniedrigung, die sich in einer Aufspaltung der ursprünglich entarteten E-Schwingung bemerkbar macht. Im Vergleich zu den THF-Komplexen bleiben die antisymmetrischen und symmetrischen P-O-Valenzschwingungen lagekonstant. Eine Verbrückung der Rheniumatome über je zwei Sauerstoffatome der Phosphinat-Liganden

liegt nahe (vgl. Tabelle 7 und 9 sowie Abbildung 9).

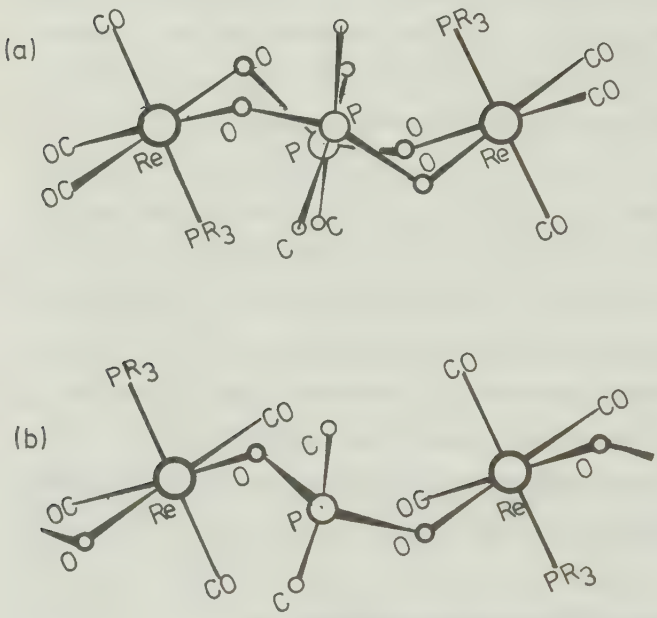


Abbildung 9. Dimere (a) oder polymere (b) Struktur der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ (R = CH_3, C_6H_5)

Die diphos-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$ (R = CH_3, C_6H_5) zeigen bei 2ooo cm^{-1} ähnliche IR- und Raman-Spektren wie die triphenyphosphinsubstituierten Verbindungen. Auch hier treten jeweils drei starke C-O-Absorptionen auf, die zweifelsfrei auf eine cis-$Re(CO)_3$-Anordnung schließen lassen. Im Bereich der P-O-Valenzschwingungen beobachtet man dagegen in Abhängigkeit von R bemerkenswerte Unterschiede (vgl. Tabelle 9). ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ absorbieren für R = CH_3 bei 1154 bzw. 1o55 cm^{-1}, so daß wie bei $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ eine Brückenfunktion

Tabelle 9. Einige Grundschwingungen in den IR- und Raman-Spektren (in cm^{-1}) der Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; L = $P(C_6H_5)_3$, diphos; n = 2 oder ∞); Phase IR: fest/KBr; Phase Raman: Festkörper

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
2o2o st-sst	2o17 s	2o3o st-sst	2o22 s	ν(C-O)
1918 sst	19o9 sst	192o sst	1916 m	ν(C-O)
1875 sst	1882 s-m	1895 sst	1884 s-m	ν(C-O)
		1188 s	1184 s-m	ß(C-H) (a)
		----	1163	ß(C-H) (c)
1149 st-sst	1159 s	1145 st	---	$\nu_{as}(PO_2)$
		113o st	1131 s-m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$(q)
		1o73 s	1o8o sss	ß(C-H) (d)
1o52 st-sst	1o58 s	1o37 m-st	1o33 m	$\nu_s(PO_2)$
		1o15 st	verdeckt	ß(C-H) (b)
		999 m-st	1oo3 sst	ring(p)
$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$		Zuordnung
IR Lsg./CH_2Cl_2	Raman	IR	Raman	
2o29 sst	2o13 s	2o26 st-sst	2o26 s	ν(C-O)
1913 sst	19o7 s	1925 sst	1925 s	ν(C-O)
1882 sst	1884 s	1891 sst	1878 s	ν(C-O)
		12oo st 1179 st	----	ν(P=O)
		119o st	1196 s	ß(C-H) (a)
fest/KBr		116o m	1168 s	ß(C-H) (c)
1154 st	----			$\nu_{as}(PO_2)$
		1133 st	1137 ss	$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$(q)
		1o72 sch	1o75 ss	ß(C-H) (d)
		1o55 m-st	1o34 m	ν(P-O)
1o55 st	----			$\nu_s(PO_2)$
		1o26 m 1o15 m	----	ß(C-H) (b)
		1oo1 m	1oo2 st	ring(p)

der Phosphinat-Liganden nahe liegt, während diphos über jeweils nur ein Phosphoratom an das Rhenium koordiniert ist (vgl. Abbildung 9, Ersatz von $P(C_6H_5)_3$ durch diphos).
Im IR-Spektrum der Phenylverbindung erscheint dagegen bei 12oo cm^{-1} eine starke Bande, die auf ν(P=O) hinweist. Eine zweite Absorption beobachtet man bei 1o55 cm^{-1}. Lage und Frequenzdifferenz lassen auf eine einzähnige Verknüpfung des Phosphinat-Liganden an das Rhenium schließen. Die Verbrükkung der Rheniumatome muß dann zwangsläufig von den diphos-Liganden übernommen werden (vgl. Abbildung 1o).
Die unterschiedlichen Strukturen des Methy- und Phenyl-Komplexes ergeben sich auch aus den ^{31}P-NMR-Spektren (vgl. Seite 61

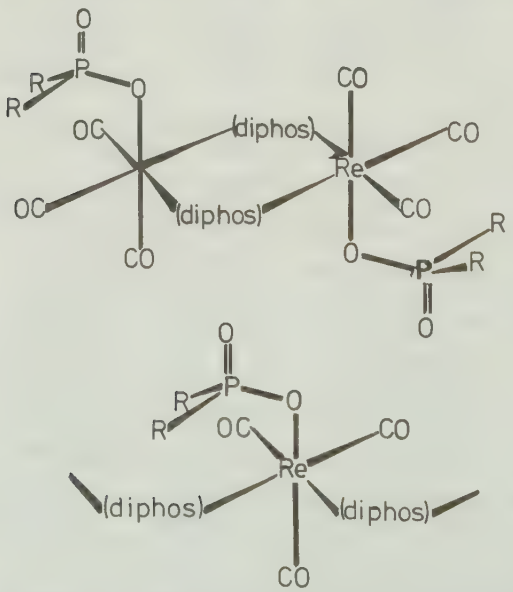


Abbildung 1o. Dimere (a) oder polymere (b) Struktur von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$

IV.3. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $R_2PO_2Re(CO)_3L$ und $[R'_2PO_2Re(CO)_2L]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $R' = CH_3$; L = diphos; $n = \infty$)

Bei den in IV.1. beschriebenen Versuchsbedingungen sind nur dimere oder polymere diphos-Komplexe mit einzähnigem oder zweizähnig verbrückendem diphos-Liganden zugänglich. Unter Berücksichtigung der Eigenschaft von diphos Chelat-Komplexe zu bilden, sollte es möglich sein, auch monomere Komplexe wie $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos darzustellen.
Führt man die Reaktion (14) nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 1oo °C in Toluol durch, so entstehen die gewünschten Verbindungen in guter Ausbeute:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n\ \text{diphos} \xrightarrow[\text{Toluol}]{1oo\ ^\circ C} n\ R_2PO_2Re(CO)_3\text{diphos} + n\ THF \quad (15)$$
($R = CH_3$, C_6H_5)

Die farblosen Komplexe lösen sich in polaren organischen Solventien und schmelzen bei 23o °C ($R = CH_3$ u.Zers.) bzw. 2o3 °C ($R = C_6H_5$). Das Phenylderivat kristallisiert mit einem Mol Toluol/Re, womit sich auch der gegenüber dem Methyl-Komplex niedrigere Schmelzpunkt erklären läßt. Die gegenüber $(C_6H_5)_2P$-$O_2Re(CO)_3$diphos (spaltet bis 15o °C kein CO ab) thermodynamisch weniger stabile Methylverbindung eliminiert beim Erhitzen in Toluol bei 11o °C ein Mol CO/Re und geht in den polymeren Dicarbonyl-Komplex über:

$$n\ (CH_3)_2PO_2Re(CO)_3\text{diphos} \xrightarrow[\text{Toluol}]{11o\ ^\circ C} [(CH_3)_2PO_2Re(CO)_2\text{diphos}]_n + n\ CO \quad (16)$$

Dabei scheint die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentra-

tion des Komplexes in Toluol abhängig zu sein.
Monomere Komplexe des Typs $R_2PO_2Re(CO)_2$diphos mit chelatartig gebundenem Phosphinat- und diphos-Liganden sind also nicht zugänglich und auch nicht zu erwarten, wenn zwei Phosphoratome in cis-Stellung zueinander angeordnet sind wie dies bei diphos zwangsläufig der Fall ist. Vergleicht man mit den recht ähnlichen Carboxylato-Komplexen des Rheniums, so wird der Carboxylat-Ligand nur bei Anwesenheit zweier trans-ständiger Phosphin-Substituenten chelatartig an das Rhenium koordiniert[12].
Das Dicarbonyl(dimethylphosphinato)bis[1,2-diphenylphosphinätha
rhenium ist in polaren organischen Solventien völlig unlöslich und zersetzt sich ohne zu schmelzen oberhalb 2oo °C. Es ist daher anzunehmen, daß es sich um eine polymere Verbindung mit Phosphinat-Verbrückung handelt.

IV.4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren der monomeren Tricarbonylverbindungen $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos sind im 5µ-Bereich durch jeweils 3 etwa gleich intensive Banden endständiger C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2A' + A''$ (Punktgruppe C_s) charakterisiert. Die Intensitätsverteilung spricht für eine faciale Anordnung der drei CO-Liganden.
Die P-O-Valenzschwingungen absorbieren bei ähnlichen Wellenzahlen wie im Komplex $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3\text{diphos}]_n$. Auf Grund der Frequenzdifferenz von ν(P=O) und ν(P-O) (R = CH_3 : 156 cm^{-1}; R = C_6H_5 : 193 cm^{-1}; vgl. Abbildung 1o und Tabelle 1o) muß eine einzähnige Bindung des $R_2PO_2^-$-Liganden an das Rhenium

angenommen werden (vgl. Abbildung 11).

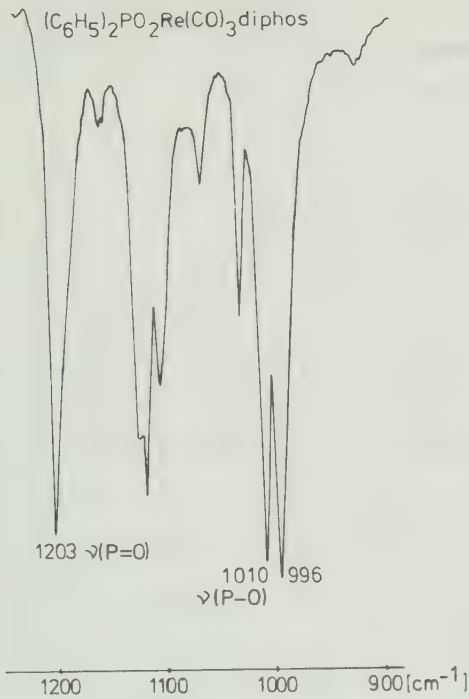


Abbildung 10. IR-Spektrum von $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos$ im Bereich der P-O-Valenzschwingungen (Phase: fest/KBr)

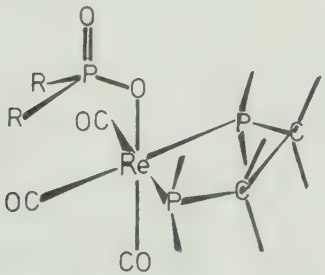


Abbildung 11. Struktur der Komplexe $R_2PO_2Re(CO)_3diphos$ ($R = CH_3$, C_6H_5)

Tabelle 1o. Einige Grundschwingungen in den IR- und Raman-Spektren (in cm^{-1}) der Komplexe $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos und $[R'_2PO_2Re(CO)_2diphos]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $R' = CH_3$; $n = \infty$)

$(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3$diphos		$(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3$diphos		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_2diphos]_n$		Zuordnung
IR Lsg./CH_2Cl_2	Raman Festkörper	IR Lsg./CH_2Cl_2	Raman Festkörper	IR fest/KBr	Raman Festkörper	
2o34 st-sst	2o15 s	2o3o sst	2o16 s			ν(C-O) (A´)
1958 sst	1931 m	195o sst	1934 s-m			ν(C-O) (A´´)
19o4 sst	1899 m	19o1 sst	1875 m			ν(C-O) (A´)
				1925 sst	191o s-m	ν_s(C-O)
				1839 sst	1828 m	ν_{as}(C-O)
12o3 st	1198 s +ß(C-H)(a)	1185 st	1196 s			ν(P=O)
1198 sch						ß(C-H)(a)
116o s	116o s					ß(C-H)(c)
				1153 st	1156 s	$\nu_{as}(PO_2)$
1125 st	----					$\nu_1[P(C_6H_5)_2](q)$
1o68 s	----					ß(C-H)(d)
				1o42 st	1o5o s	$\nu_s(PO_2)$
----	----					ß(C-H)(b)
1o1o st	----	1o29 st	1o34 m			ν(P-O)
996 st	1oo7 sst					ring(p)

In dem IR- und Raman-Spektrum von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_2diphos]_n$ beobachtet man bei 2ooo cm^{-1} je zwei starke C-O-Banden. Eine cis-Anordnung der CO-Moleküle ist wahrscheinlicher (Trans-Effekt), zumal in der Ausgangsverbindung $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3$-diphos auch eine faciale Anordnung der CO-Gruppen vorliegt. Die Frequenzdifferenz von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ mit 11o cm^{-1} (bei $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3$diphos 156 cm^{-1}, vgl. Tabelle 1o) spricht für zweizähnig verbrückende Phosphinat-Liganden (vgl. Tabelle 2, 7 und 9). Beim Erhitzen von $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3$diphos wird demnach durch das freie Sauerstoffatom des einzähnig koordinierten Phosphinat-Liganden eine CO-Gruppe eines benachbarten Moleküls unter Ausbildung einer verbrückenden Phosphinat-Struktur nukleophil substituiert. Der diphos-Ligand bleibt weiterhin chelatgebunden (vgl. Abbildung 12).

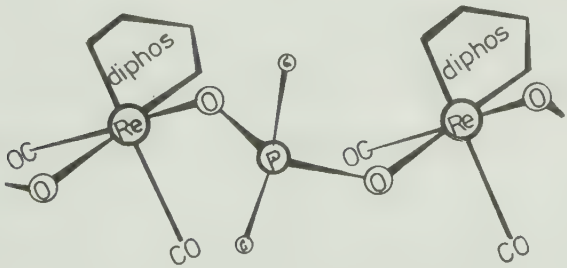


Abbildung 12. Struktur von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_2diphos]_n$ ($n = \infty$)

IV.5. Darstellung und Eigenschaften von $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ ($R = CH_3$, C_6H_5)

Gegenüber Dithiophosphinato-Komplexen von Rhenium(I) verhält sich flüssiges Ammoniak in Abhängigkeit der Temperatur recht verschieden. So addiert $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ bei -60 °C ein Mol NH_3 unter Verdrängung eines Schwefelatoms des $(C_2H_5)_2PS_2^-$-Liganden[40]. Bei 25 °C wird der Dithiophosphinat-Rest sogar völlig eliminiert, die am Rhenium zurückbleibende Koordinationslücke von Ammoniak besetzt. Auch $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ nimmt zwischen -70 und -40 °C ein Mol NH_3/Re auf. Hierbei bildet sich das farblose, in Lösung wenig stabile Bis[μ-diäthyldithiophosphinato(ammin)tricarbonylrhenium], welches in Lösung bei 25 °C nach einiger Zeit in das monomere Ammin(tricarbonyl)diäthyldithiophosphinato-rhenium übergeht[45].

Bei der Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ bei -40 °C erfolgt dagegen keine Reaktion. Führt man die Umsetzung indessen bei Raumtemperatur in einem Einschlußrohr durch, so löst sich $[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ nach einigen Stunden in flüssigem NH_3, gleichzeitig scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach Abdampfen von NH_3 und Umkristallisieren erweisen sich die Verbindungen als die Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-dimethyl- bzw.-diphenylphosphinate:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + 3n\ NH_3 \xrightarrow{25\ °C} n\ [Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2] + n\ THF \quad (R = CH_3,\ C_6H_5) \quad (17)$$

Sie sind gegenüber Luftsauerstoff beständig, das Methylderivat ist jedoch hygroskopisch. Beide Komplexe zeigen keinen

Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich bei 25o °C ($R = C_6H_5$) bzw. 17o °C ($R = CH_3$), wobei das Methylanaloge bei 45 °C plastisch wird. Sie lösen sich in polaren organischen Solventien, besonders leicht in Aceton, in dem sie kaum Leitfähigkeit zeigen.

IV.6. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Zur Charakterisierung von $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ ($R = CH_3$, C_6H_5) wurden die Raman- und IR-Spektren aufgenommen (vgl. Tabelle 11), letztere sind mit demjenigen der von H.BEHRENS und P.PÄSSLER[48] beschriebenen Verbindung $[Re(CO)_3(NH_3)_3]Cl$ erwartungsgemäß recht ähnlich. Die Lage der Banden in den Spektren zeigt eine starke Abhängigkeit davon, ob die Komplexe in festem Zustand oder in Lösung vermessen werden. So treten in Acetonitril bei 2ooo cm^{-1} zwei starke Absorptionen auf, die Valenzschwingungen der Rasse A_1 + E (Punktgruppe C_{3v}) endständiger CO-Gruppen entsprechen. In festem Zusatnd ist die Entartung der E-Schwingung aufgehoben. Besonders stark unterscheiden sich ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ bezüglich ihrer Lage. In den Festkörper-Spektren sind die Banden gegenüber den nicht koordinierten $R_2PO_2^-$-Anionen auffallend nach niedrigen Frequenzen verschoben. Selbst in Lösung (Acetonitril) macht sich dieser Effekt noch bemerkbar ($(CH_3)_2PO_2^-$: $\nu_{as}(PO_2)$ = 1175 cm^{-1}; $\nu_s(PO_2)$ = 1o7o cm^{-1}. $(C_6H_5)_2PO_2^-$: $\nu_{as}(PO_2)$ = 1192 cm^{-1}; $\nu_s(PO_2)$ = 1o25 cm^{-1}). Nachdem auch die NH_3-Valenzschwingungen deutlich langwellig verschoben sind, muß angenommen werden, daß zwischen den cis-ständig gebundenen NH_3-Gruppen und den

$R_2PO_2^-$-Anionen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, welche selbst in Lösung noch vorhanden sind (vgl. Abbildung 13).

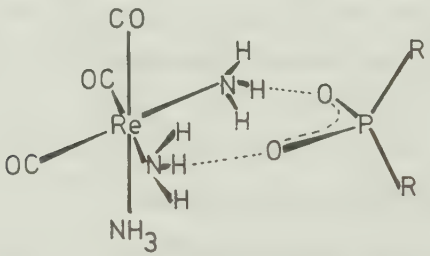


Abbildung 13. Vermutete Wasserstoffbrücken in den Komplexen $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ (R = CH_3, C_6H_5)

Zwischen einer intra- oder intermolekularen Verknüpfung kann nicht unterschieden werden. Mit diesem Modell kann auch die geringe Leitfähigkeit der Komplexe in Aceton erklärt werden.

Wie auch bei anderen Diphenylphosphinato-Komplexen sind in Tabelle 11 (Seite 59) die zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} auftretenden ß(C-H) out of plane Deformationsschwingungen mitaufgenommen, da dies für eine eindeutige Zuordnung von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ notwendig erscheint.

Tabelle 11. Einige Grundschwingungen in den IR- und Raman-Spektren (in cm^{-1}) der Komplexe $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ (R = CH_3, C_6H_5)

$[Re(CO)_3(NH_3)_3][(CH_3)_2PO_2]$			$[Re(CO)_3(NH_3)_3][(C_6H_5)_2PO_2]$			Zuordnung
IR Lsg./CH_3CN	IR fest/KBr	Raman Festkörper	IR Lsg./CH_3CN	IR fest/KBr	Raman Festkörper	
3358 m 328o ss 313o s	3339 s 3335 ss 315o m, b	---- ---- ----	3355 ss 3315 sss	3368 s 31oo m, b	---- ----	$\nu(NH_3)$
2o19 st	2o22 st	2o19 m	2o14 st	2o22 st	2o24 m	$\nu(C\text{-}O)\,(A_1)$
1894 sst	1885 sst	1887 m-st	19oo st	19oo sch 189o sst	19o4 m-st 1894 m-st	$\nu(C\text{-}O)\,(E)$
			----		1184	$\beta(C\text{-}H)\,(a)$
1163 st	1141 st	1151 ss	1183 m +$\beta(C\text{-}H)\,(a)$	1167 st +$\beta(C\text{-}H)\,(c)$	1164	$\nu_{as}(PO_2)$
			1129 m	1124 m-st	1131 s-m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2](q)$
			----	1o69 s	1o73 sss	$\beta(C\text{-}H)\,(d)$
1o58 m	1o4o st	1o54 s-m	1o28 s-m +$\beta(C\text{-}H)\,(b)$	1o35 m	1o4o ss	$\nu_s(PO_2)$
			----	1o18 s-m 1o14 sch	1o28 sss	$\beta(C\text{-}H)\,(b)$
			----	999 s	1oo1 st	ring(p)

V. ^{31}P-NMR-SPEKTREN EINIGER AUSGEWÄHLTER PHOSPHINATO-KOMPLEXE DES RHENIUMCARBONYLS

Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen mußten die meisten ^{31}P-PFT-NMR-Spektren über mehrere Stunden gepulst werden, um ein akzeptables Signal/Rauschverhältnis zu erzielen.

In der Literatur gibt es bis jetzt noch keine ^{31}P-NMR-Daten über Phosphinato-Komplexe von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen. Auch können die gemessenen Werte nicht mit den z.B. ausführlich untersuchten, strukturell ähnlichen Dimethylphosphinato-Komplexen der III.Hauptgruppe[24] verglichen werden, da der Nachbaranisotropieeffekt von Rhenium(I) die chemischen Verschiebungen stark beeinflußt. Als Orientierungsmaßstab können daher nur die chemischen Verschiebungen der freien Liganden bzw. die ihrer Derivate herangezogen werden.

Nachdem die Struktur des dimeren Rheniumkomplexes $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ durch eine Kristallstrukturuntersuchung gesichert ist, dient das ^{31}P-NMR-Spektrum dieser Verbindung als Hilfe für die Interpretation der Spektren der anderen Diphenylphosphinato-Komplexe.

Das Spektrum von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ zeigt ein Signal mit einer Verschiebung von -39.5 ppm. Komplexe, welche das gleiche Strukturprinzip aufweisen und ähnliche Liganden besitzen, sollten vergleichbare chemische Verschiebungen zeigen. So findet man bei den Komplexen $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ jeweils 2 zu einem Triplett aufgespaltene Signale (vgl. Tabelle 12),

wobei dasjenige bei tieferem Feld auf den Phosphor im Phosphinat-Liganden, und jenes bei höherem Feld auf den Phosphor im Triphenylphosphin zurückzuführen sind. Die Aufspaltung mit einer Kopplungskonstanten J_{P-P} = 16,2 Hz (R = CH_3, C_6H_5) kommt durch die Wechsekwirkung des Phosphinat-Phosphoratoms mit den beiden Phosphoratomen der benachbarten, äquivalenten $P(C_6H_5)_3$-Gruppen zustande. Eine entsprechende Kopplung liegt natürlich auch umgekehrt für das Phosphoratom von Triphenylphosphin mit den beiden P-Atomen der äquivalenten Phosphinat-Liganden vor.

In den polymeren Solvens-Addukt-Komplexen $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; L = THF, Dioxan) erscheint das ^{31}P-Signal im Vergleich zu $[R_2PO_2Re(CO)_4]_2$ bei wesentlich höherem Feld, obwohl auch hier eine zweizähnig intermolekulare Verbrückung der Phosphinat-Liganden vorliegt. Dies resultiert möglicherweise aus den besonderen Strukturverhältnissen. Bei einer polymeren Anordnung befinden sich zwangsläufig jeweils zwei CO-Gruppen in cis-Stellung zur Phosphinat-Brücke, die indirekt zu einer diamagnetischen Abschirmung des Phosphoratoms beitragen können.

Große Unterschiede liegen in den Spektren der isomeren Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$ vor. Geht man für R = C_6H_5 von der aus den IR- und Raman-Spektren abgeleiteten Struktur aus, so sind durch Kopplung des Phosphinat-Phosphors mit den beiden äquivalenten diphos-P-Atomen ein Triplett und durch Kopplung der beiden diphos-P-Atome mit dem Phosphinat-Phosphor ein Dublett zu erwarten. Tatsächlich findet man zwei Signale

bei -25,7 bzw. -1o,o ppm; infolge ihrer geringen Aufspaltung (<2 Hz) reicht die Auflösung zur exakten Bestimmung von Kopplungskonstanten jedoch nicht aus. Die auffallende Hochfeldverschiebung des Phosphinat-^{31}P-Signals (vgl. Diphenylphosphinsäure: -26 ppm) ist charakteristisch für einzähnige Koordination und wurde auch für entsprechende Dithiophosphinato-Komplexe[47] gefunden. Die Tatsache, daß für den diphos-Liganden praktisch nur ein Signal auftritt, weist auf eine zweizähnig (in diesem Fall intermolekulare) Verknüpfung von diphos hin. Die in Abbildung 1o angegebene Struktur wird damit bestätigt.

Unter Zugrundelegung des für die Methylverbindung aus den IR- und Raman-Spektren gefundenen Verknüpfungsprinzips sollte man infolge Kopplung des Phosphors in den verbrückend fungierenden $(CH_3)_2PO_2^-$-Liganden mit dem koordinierten diphos-P-Atom ein Dublett, für letzteres wegen der Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphinat-P-Atomen ein Triplett erwarten. Dieses Modell berücksichtigt allerdings eine mögliche Kopplung mit dem unkoordinierten Phosphoratom von diphos nicht. Im Spektrum selbst treten drei Absorptionen bei -5o,7 , -8,7 und +12,9 ppm auf, die in dieser Reihenfolge dem Phosphinat-Ligand, dem koordinierten Phosphoratom und dem ungebundenen Phosphor von diphos entsprechen. Eine Kopplung wird nicht festgestellt. Das unkoordinierte P-Atom von diphos besitzt mit +12,9 ppm den Wert des freien Liganden (+13,2 ppm), das gebundene weist dagegen etwa die gleiche Verschiebung wie das jenige im Spektrum von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$ auf. Die

Hochfeldverschiebung des Phosphinat-^{31}P-Signals um ca. 7 ppm gegenüber dem strukturell gleich gebauten $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ kann mit der Abschirmung des Phosphoratoms durch die sehr sperrigen diphos-Liganden erklärt werden. Damit wird die in Abbildung 9 (Ersatz von $P(C_6H_5)_3$ durch diphos) bestätigt.

Bei den monomeren Komplexen $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos erwartet man ein Triplett für das Phosphinat-P-Atom durch Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen des chelat-gebundenen diphos, bzw. ein Dublett für die beiden äquivalenten diphos-P-Atome durch Kopplung mit dem Phosphor des Phosphinat-Liganden. Die Spektren zeigen jeweils ein Dublett und ein Triplett (R = C_6H_5: -34,4/-26,8 ppm; R = CH_3: -35,9/-44,3 ppm). Für R = C_6H_5 beträgt die Kopplungskonstante J_{P-P} = 8,8 Hz, für R = CH_3 ca. 2 Hz. Für die chelatartige Bindung von diphos spricht die Lage des ^{31}P-Signals ($\delta^{31}P \approx -35$ ppm, gegenüber $\delta^{31}P$ von diphos um -48 ppm nach tieferem Feld verschoben), eine ähnliche chemische Verschiebung wird auch im ^{31}P-NMR-Spektrum der strukturgleichen Verbindung $Re(CO)_3Br(diphos)$ [50] gefunden (-30 ppm). Das ^{31}P-Phosphinat-Signal liegt mit -26,8 ppm wieder im typischen Erwartungsbereich für einzähnig gebundenes Diphenylphosphinat, dasgleiche gilt auch für den Phosphor im $(CH_3)_2PO_2^-$, dessen Verschiebung mit -44,3 ppm ungefähr der des Phosphors im Dimethylphosphinsäureanhydrid (-46,9 ppm) entspricht. Damit kann die in Abbildung 11 angegebene Struktur der Komplexe $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos als gesichert angesehen werden. In Abbildung 13 ist das ^{31}P-NMR-Spektrum von $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3$diphos wiedergegeben.

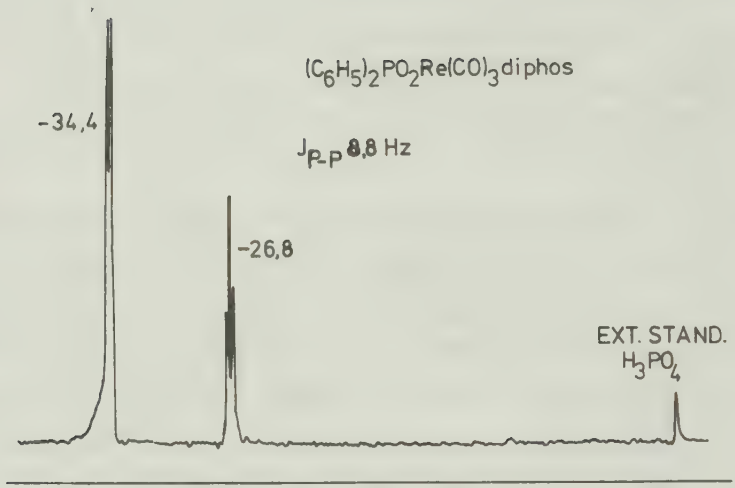


Abbildung 13. $\{^1H\}$ - entkoppeltes ^{31}P-PFT-NMR-Spektrum von $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3$diphos (aufgenommen in CH_2Cl_2, ext. Standard 85% ige H_3PO_4/D_2O)

Bei den Komplexen $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ sollte man auf Grund der chemischen Verschiebungen des Phoshpors in den ^{31}P-NMR-Spektren zwischen einer ionogenen Struktur oder Molekülverbindungen unterscheiden können. Für R = C_6H_5 tritt ein Resonanzsignal bei -23,7 ppm auf, das damit die gleiche Verschiebung wie im Spektrum von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ (in H_2O) aufweist. In wässriger Lösung liegt also ein Ionenpaar vor. Für R = CH_3 erhält man ein ähnliches Ergebins, hier beträgt die chemische Verschiebung des Phosphors -43,7 ppm ($(CH_3)_2PO_2Na$ -41,6 ppm). Allerdings ist das Natriumsalz in H_2O, der Komplex dagegen in Aceton vermessen worden.

Tabelle 12. Chemische Verschiebungen von Diorganylphosphinato-Komplexen in den $\{^1H\}$ -^{31}P-PFT-NMR-Spektren (externer Standard 85% H_3PO_4/D_2O)

Verbindung	δ^{31}P(ppm)	J_{P-P} (Hz)	Lsgm.
$(C_6H_5)_2PO_2H$	-26,6	---	C_2H_5OH
$(C_6H_5)_2PO_2Na$	-23,4	---	H_2O
$[Re(CO)_3(NH_3)_3][(C_6H_5)_2PO_2]$	-23,6	---	H_2O
$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$	-39,5	---	CH_2Cl_2
$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$	-4o,5 T[1)]	} 16,1	CH_2Cl_2
	-17,7 T		
$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3Dioxan]_n$	-34,1	---	CH_2Cl_2
$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$	-33,6	---	CH_2Cl_2
$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$	-25,7	---	CH_2Cl_2
	-1o,o		
$(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3diphos$	-26,8 T	} 8,8	CH_2Cl_2
	-34,4 D[2)]		
$(CH_3)_2PO_2H$	-57,8	---	H_2O
$(CH_3)_2PO_2H$	-49,3	---	C_6H_6
$[(CH_3)_2PO]_2O$	-46,9	---	C_6H_6
$(CH_3)_2PO_2Na$	-41,6	---	H_2O
$[Re(CO)_3(NH_3)_3][(CH_3)_2PO_2]$	-43,7	---	$(CH_3)_2CO$
$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$	-57,8 T	} 16,1	CH_2Cl_2
	-17,7 T		
$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$	-52,2	---	$(CH_3)_2CO$
$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$	-5o,7	---	CH_2Cl_2
	-8,7		
	+12,9		
$(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3diphos$	-44,3 T	ca. 2	CH_2Cl_2
	-35,9 D		

1) = Triplett, 2) = Dublett

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Die Darstellung von $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$ ($R = CH_3$, C_6H_5) erfolgt in dickwandigen (2mm) Einschlußrohren. Die übrigen Umsetzungen werden in Schlenkrohren ausgeführt. $Re_2(CO)_{10}$ wurde mit einer Hg-Tauchlampe "TQ 150, Original HANAU" in einem modifizierten Schlenkgefäß mit N_2-Ansatz und Ablaßhahn bestrahlt. Alle Reaktionen läßt man unter gereinigter N_2-Atmosphäre mit getrockneten und N_2-gesättigten Lösungsmitteln ablaufen.

1.2. Darstellung des Ausgangsmaterials

$Re_2(CO)_{10}$ wird nach bekannten Hochdrucksynthese verfahren hergestellt[51].

$BrRe(CO)_5$ erhält man durch Einwirkung von Brom auf $Re_2(CO)_{10}$ in CCl_4[52]. Durch Erhitzen von $BrRe(CO)_5$ in hochsiedendem Petroläther entsteht dimeres $[BrRe(CO)_4]_2$[53].

$(CH_3)_2PO_2H$ wird durch Oxidation von $[(CH_3)_2PS]_2$[54] mit H_2O_2 in CCl_4[55] gewonnen.

$(C_6H_5)_2PO_2H$ fällt beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ an, welches aus einer Schmelzreaktion von Triphenylphosphinoxid mit Natriumhydroxid hervorgeht[56].

Silberdiphenylphosphinat bildet sich bei der Umsetzung einer neutralen wässrigen Lösung von Natriumdiphenylphosphinat mit

Silbernitrat oder in einer heterogenen Reaktion aus Diphenylphosphinsäure und Silbernitrat in Äthanaol.
$(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ ist aus $(C_6H_5)_2P^-Li^+$ und 1,2-Dichloräthan in THF durch LiCl-Abspaltung[57] zugänglich.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffwerte erfolgte mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma PERKIN-ELMER, Modell 24o, bzw. der Firma CARLO ERBA, Modell 11o4. Zur Rheniumbestimmung wurden die Komplexe zunächst mit Na_2O_2 und Äthylenglykol nach WURTZSCHMITT[58] aufgeschlossen. Der Rheniumgehalt läßt sich anschließend gravimetrisch durch Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid als $(C_6H_5)_4AsReO_4$ ermitteln[59].

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Die Registrierung der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte auf einem Kernresonanzgerät A 6O A der Firma VARIAN bei einer Meßfrequenz von 6o MHz und Tetramethylsilan als internem Standard. Zur Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren diente ein Multikern-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell HFX-9o, bei einer Meßfrequenz von 36,431 MHz. Als externer Standard wurde 85% H_3PO_4/ D_2O verwendet.
Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer MS 9 AEI SCIENTIFIC APPARATUS vermessen. die Molmassebestimmungen mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem BECKMAN IR 12

Gitterspektralphotometer, die der Raman-Spektren mit einem CODBERG Spektrometer, Modell PH 1, mit SPECTRA PHYSICS Argon-Laser (Erregerlinie: 514,5 nm; Energie: 100-500 mW).

2. Darstellung von Diorganylphosphinato-Komplexen des Rhenium(I)

2.1. Bis[tetracarbonyl(μ-diorganylphosphinato)rhenium(I)] $[R_2PO_2Re(CO)_4]_2$ (R = CH_3, C_6H_5)

2.1.1. Bis[tetracarbonyl(μ-diphenylphosphinato)rhenium(I)]

2.1.1.1. Aus $BrRe(CO)_5$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$

Man läßt 1,218 g (3 mmol) $BrRe(CO)_5$ und 975 mg (3 mmol) $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ in einem dickwandigen Einschlußrohr bei 80 °C in 50 ml n-Hexan 50 h miteinander reagieren. Anschließend wird abgekühlt, und das Einschlußrohr unter N_2-Atmosphäre geöffnet. Man filtriert von AgBr ab (D4) und engt das Filtrat bis zur Trockene ein, um es dann in sehr wenig CH_2Cl_2 aufzunehmen. Man chromatographiert (Al_2O_3 Akt. V/Petroläther (Sdb. 30-50 °C)/CCl_4 2:1) über eine Säule. Das Lösungsmittel wird in der Kälte abgezogen, wobei sich blaßgelbe Kristalle abscheiden; Ausbeute 770 mg (50%).

$C_{32}H_{20}O_{12}P_2Re_2$ (1030,54)

Ber. C 37,29 H 1,94 Re 36,15

Gef. C 36,72 H 1,95 Re 35,92

Molmasse (osmometrisch in CCl_4) 1108

2.1.1.2. Aus $[BrRe(CO)_4]_2$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$

756 mg (1 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$ werden mit 689 mg (2 mmol) $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ bei 60 °C in Benzol zur Reaktion gebracht. Nach

5 h filtriert man über eine D4-Fritte von AgBr ab. Das Benzol wird abgezogen, der Rückstand in CCl_4/Petroläther (Sdb. 3o-5o °C) aufgenommen und die Lösung erneut filtriert (D4). Beim Einengen des Solvens i.Vak. erhält man hellgelbe, feine Kristalle; Ausbeute 24o mg (23,7%).

Ber. C 37,29 H 1,94

Gef. C 36,89 H 1,98

2.1.1.3. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und CO

Durch eine Suspension von 3,8 g (5 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in 6o ml CH_2Cl_2 leitet man bei 5 °C solange einen schwachen CO-Strom, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist. Anschließend wird CH_2Cl_2 mit einem kräftigen CO-Strom bis auf einen kleinen Rest verdampft. Die so eingeengte Lösung läßt man in der Kühltruhe stehen, wobei sich langsam fast farblose Kristalle abscheiden; Ausbeute 2,1o g (81,5%).

Ber. C 37,29 H 1,94 O 18,62

Gef. C 37,24 H 1,69 O 19,28

2.1.1.4. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und CO

Durch eine Suspension von 5oo mg (1,o3 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ in 7o ml n-Heptan (UVASOL) wird ein schwacher CO-Strom geleitet. Den Verlauf der Reaktion kontrolliert man IR-spektroskopisch (abnehmende Intensität der intensiven C-O-Absorption bei 19oo cm^{-1}). Nach beendeter Reaktion wird das n-Heptan mit einem starken CO-Strom verdampft. Den Rückstand nimmt man in 1o ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von unlöslichen Bestandteilen (D4) und läßt in der Kälte auskristallisieren; Ausbeute 31o mg (6o%).

Ber. C 37,29 H 1,94

Gef. C 37,52 H 1,85

2.1.2. Bis[tetracarbonyl(μ-dimethylphosphinato)rhenium(I)]

1,o g (2,29 mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ werden entsprechend 2.1.1.3. in 4o ml CH_2Cl_2 bei O °C mit CO umgesetzt. Auf Grund der Instabilität von $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ läßt sich das Solvens nicht ohne Zersetzung der Verbindung verdampfen. Identifiziert wird der Komplex $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ auf Grund seines IR-Spektrums in CH_2Cl_2: ν(C-O) = 2111, 2o12, 1977, 1929 cm^{-1}.

2.2. Darstellung der Solvens-Addukt-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$

2.2.1.1. Polymeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato)tetrahydrofuranrhenium(I) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$

2,61 g (4,o mmol) $Re_2(CO)_{1o}$ und 1,77 g (8,o mmol) $(C_6H_5)_2PO_2H$ werden in 75 ml THF ca. 8 h bei Raumtemperatur belichtet. Nach Beendigung der CO- bzw. H_2-Entwicklung entsteht eine blaßgelbe Lösung, aus der der THF-Komplex sich als farbloser Niederschlag abscheidet. Man filtriert (D3), wäscht den Rückstand mit 2o ml THF und trocknet i.Vak. bei 5o °C; Ausbeute 3,95 g (9o%).

$C_{19}H_{18}O_6PRe$ (559,3o)

Ber. C 4o,7o H 3,22 O 17,15 Re 33,31

Gef. C 4o,82 H 3,3o O 18,45 Re 32,76

2.2.1.2. Polymeres Tricarbonyl(dioxan)μ-diphenylphosphinatorhenium(I) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3dioxan]_n$

652 mg (1,o mmol) $Re_2(CO)_{1o}$ werden mit 436 mg (2,o mmol) $(C_6H_5)_2PO_2H$ in 75 ml Dioxan entsprechend 2.2.1.1. umgesetzt und aufgearbeitet; Ausbeute 97o mg (85%).

$C_{19}H_{18}O_7PRe$ (575,29)

Ber. C 39,66 H 3,13

Gef. C 39,36 H 3,3o

2.2.1.3. Polymeres Aceton(tricarbonyl)μ-diphenylphosphinato-rhenium(I) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n$

Man erwärmt 5oo mg (o,89 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ 5 h in 5o ml Aceton unter Rückfluß. Anschließend wird gekühlt und filtriert (D3). Nach Trocknen des Rückstandes i.Vak. erhält man 42o mg (86,6%) des Aceton-Komplexes.

$C_{18}H_{16}O_6PRe$ (545,29)

Ber. C 39,64 H 2,93

Gef. C 39,82 H 3,o5

2.2.2. Polymeres Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)tetrahydrofuranrhenium(I) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$

2,26 g (4,o mmol) $Re_2(CO)_{1o}$ und 75o mg (8 mmol) $(CH_3)_2PO_2H$ werden gemäß 2.2.1.1. in THF bestrahlt. Nach dem Filtrieren (D3) engt man das Filtrat ein und läßt über Nacht in der Kühltruhe stehen. Man filtriert erneut (D3) und kristallisiert beide Rückstände aus wenig siedendem THF um. Anschließend wird bei 5o °C i.Vak. getrocknet; Ausbeute 2,43 g (7o%).

$C_9H_{14}O_6PRe$ (435,2o)

Ber. C 24,82 H 3,21 O 22,o4

Gef. C 24,71 H 3,32 O 23,14

2.3. Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)-Kopmlexe des Typs $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$

2.3.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)rhenium(I)

2.3.1.1. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n$

1,o g (1,83 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(CH_3)_2CO]_n$ werden 24 h bei 13o °C im Hochvakuum erhitzt; Ausbeute 89o mg (1oo%).

$C_{15}H_{1o}O_5PRe$ (487,27)

Ber. C 36,97 H 2,o5 O 16,41

Gef. C 39,94 H 2,18 O 17,23

2.3.1.2. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$

5oo mg (o,84 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ erhitzt man 24 h in 5o ml n-Heptan (UVASOL) unter Rückfluß. Anschließend wird das Solvens i.Vak. abgezogen und der Rückstand bei 13o °C im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 42o mg (9o%).

Ber. C 36,97 H 2,o5 Re 38,21

Gef. C 37,54 H 2,36 Re 37,36

2.3.1.3. Aus $BrRe(CO)_5$ und $(C_6H_5)_2PO_2Ag$

Unter Rückfluß erhitzt man in 3o ml n-Heptan (UVASOL) eine Mischung aus 8o mg (o,24 mmol) $(C_6H_5)_2PO_2Ag$ und 1oo mg (o,24 mmol) $BrRe(CO)_5$ solange, bis die CO-Entwicklung beendet ist. Nach dem Entfernen des Solvens i.Vak. erhält man zunächst ein Gemisch aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und AgBr, in dem der Phosphinato-Komplex IR-spektroskopisch identifiziert wird: (IR, Phase fest/KBr: ν(C-O) = 2o41 st, 194o sch, 19o2 sst; ν(P-O) = 1163 m, 1o39 s, 946 m (cm^{-1})).

Zur Abtrennung von AgBr erhitzt man unter Rückfluß in Aceton, wobei der unter 2.3.1.1. beschriebene Aceton-Komplex entsteht. Nach dem Filtrieren (D4) von AgBr zieht man das Solvens i.Vak. ab und trocknet den Rückstand bei 13o °C i.Hochvak.. Unter Abspaltung des Acetons erhält man $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$; Ausbeute 17,5 mg (15%).

Ber. C 36,97 H 2,o5

Gef. C 37,41 H 2,34

2.3.2. Tricarbonyl(dimethylphosphinato)rhenium(I)

Man erhitzt 5oo mg (1,1 mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ unter N_2-Atmosphäre 24 h auf 13o C; Ausbeute 39o mg (1oo%).

$C_5H_6O_5PRe$ (363,17)

Ber. C 16,53 H 1,65 O 22,o1

Gef. C 26,85 H 1,97 O 23,24

2.4. Darstellung der Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato)rhenium(I)triphenylphosphin-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$

2.4.1. Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato)triphenylphosphin-rhenium(I)

2.4.1.1. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und $P(C_6H_5)_3$

Zu einer Lösung von 4oo mg (o,38 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ in 5o ml Benzol gibt man 2oo mg (o,77 mmol) $P(C_6H_5)_3$ und läßt 1o h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wird der farblose Niederschlag filtriert (D3) und bei 5o °C i.Vak. getrocknet; Ausbeute 34o mg (6o%).

$C_{33}H_{25}O_5P_2Re$ (749,o9)

Ber. C 52,91 H 3,33 O 1o,67

Gef. C 52,78 H 3,46 O 12,9o

2.4.1.2. Aus $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $P(C_6H_5)_3$

Eine Suspension von 53o mg (o,94 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in 2o ml CH_2Cl_2 läßt man mit 53o mg (2,o2 mmol) Triphenylphosphin, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2, 5 h unter Rühren bei Raumtemp. reagieren. Kurzzeitig wird dabei die Reaktionslösung klar, aus der anschließend ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man filtriert (D3), wäscht mehrmals mit Benzol und trocknet i.Vak.; Ausbeute 6oo mg (85%).

Ber. C 52,91 H 3,33 Re 24,84

Gef. C 52,59 H 3,46 Re 24,o3

2.4.2. Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)triphenylphosphinrhenium(I)

Zu einer Suspension von 1,o9 g (2,48 mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in 5o ml Benzol gibt man unter Rühren 79o mg (3,o mmol) $P(C_6H_5)_3$. Die klare Lösung wird nach kurzer Zeit wieder trüb. Man rührt noch 5 h und filtriert (D3). Der Rückstand wird mehrmals mit je 1o ml Benzol gewaschen und i.Vak. bei 5o C getrocknet; Ausbeute 1,12 g (72%).

$C_{23}H_{21}O_5P_2Re$ (625,32)

Ber. C 44,17 H 3,36

Gef. C 44,37 H 3,49

2.5. Darstellung der Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)diphos-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$

2.5.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)-μ-1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I)

Man läßt 1,68 g (3,o3 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ mit 1,2 g

(3,o1 mmol) diphos in 4o ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. reagieren, wobei eine opaleszierende Lösung entsteht. Nach 1o h zieht man das Solvens i.Vak. ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und trocknet bei 3o °C i.Vak.; Ausbeute 2,o1 g (74%).

$C_{41}H_{34}O_5P_3Re$ (885,47)

Ber. C 55,61 H 3,84 Re 21,o3 O 9,35

Gef. C 54,87 H 4,o4 Re 21,95 O 9,29

2.5.2. Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato)1,2 bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I)

Zu einer Lösung von 435 mg (1,o mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in 2o ml CH_2Cl_2 gibt man 4oo mg (1,o1 mmol) diphos und rührt 5 h. Das Solvens wird weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Petroläther (Sdb. 3o-5o °C) versetzt, wobei ein voluminöser farbloser Niederschlag ausfällt. Man filtriert (D3), wäscht den Rückstand mit Benzol und trocknet i.Vak. bei 3o °C; Ausbeute 47o mg (62%).

$C_{31}H_{3o}O_5P_3Re$ (761,37)

Ber. C 48,9o H 3,94 O 1o,5o

Gef. C 49,o5 H 4,29 O 11,81

2.6. Darstellung der monomeren Tricarbonyl(diorganylphosphinato)rhenium(I)diphos-Komplexe $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos

2.6.1. Tricarbonyl(diphenylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I)

Zu einer Suspension von 1,68 g (3,o mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in 5o ml Toluol gibt man 1,2 g (3,o1 mmol) diphos und erhitzt 14 h auf 9o °C. Von unlöslichen Bestandteilen filtriert

(D3) man heiß und läßt das Filtrat abkühlen, wobei sich farblose Kristalle abscheiden, die man auf einer Fritte sammelt und i.Vak. trocknet; Ausbeute 1,o6 g (16%).

$C_{41}H_{34}O_5P_3Re \cdot C_7H_8$ (977,34)

Ber. C 58,98 H 4,3o Re 19,o5

Gef. C 59,45 H 4,34 Re 18,24

Molmasse (osmometrisch in CH_2Cl_2) 9o9

2.6.2. Tricarbonyl(dimethylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I)

2,o g (4,6 mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und 1,84 g (4,6 mmol) diphos erhitzt man in 5o ml Toluol auf 9o °C 2o h. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgezogen, der Rückstand mit wenig Petroläther (Sdb. 3o-5o °C) gewaschen und i.Vak. getrocknet; Ausbeute 1,23 g (35%).

$C_{31}H_{3o}O_5P_3Re$ (761,37)

Ber. C 48,9o H 3,94

Gef. C 5o,38 H 4,31

Molmasse (osmometrisch in CH_2Cl_2) 766

2.7. Polymeres Dicarbonyl(μ-dimethylphosphinato)1,2-bis(diphenylphosphin)äthanrhenium(I)

Man erhitzt 1,o g (1,3 mmol) $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3$diphos in 2oo ml Toluol 3 h auf 11o °C. Anschließend filtriert man den Niederschlag (D3) und trocknet bei 5o °C i.Vak.; Ausbeute 85o mg (8o%).

$C_{3o}H_{3o}O_4P_3Re$ (733,27)

Ber. C 49,13 H 4,o9

Gef. C 49,23 H 4,12

2.8. Darstellung der Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-Diorganylphosphinato-Komplexe $[Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2]$

2.8.1. Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-diphenylphosphinat

In ein dickwandiges Einschlußrohr mit 1,o g (1,78 mmol) $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ kondensiert man ca. 3 ml NH_3. Nach dem Abschmelzen läßt man 5 d bei Raumtemperatur reagieren, wobei sich aus der klaren Lösung farblose Kristalle abscheiden. NH_3 wird abgedampft und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Bei -2o °C scheiden sich farblose Kristalle ab, welche nach dem Filtrieren (D3) i.Vak. getrocknet werden; Ausbeute 65o mg (68%).

$C_{15}H_{19}N_3O_5PRe$ (538,27)

Ber. C 33,46 H 3,53 N 7,8o

Gef. C 33,77 H 3,72 N 7,33

2.8.2. Triammin(tricarbonyl)rhenium(I)-dimethylphosphinat

Entsprechend 2.8.1. wird 1,o g (2,3 mmol) $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ mit flüssigem NH_3 umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Aceton/Petroläther (Sdb. 3o-5o °C) erhält man bei -2o °C sehr feine farblose Kristalle; Ausbeute 43o mg (45%).

$C_5H_{15}N_3O_5PRe$ (414,17)

Ber. C 14,49 H 3,62 N 1o,13

Gef. C 14,27 H 3,47 N 9,87

ZUSAMMENFASSUNG

In Fortführung früherer Untersuchungen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit dem komplexchemischen Verhalten von Diorganylphosphinat-Liganden gegenüber Carbonylsystemen des Rheniums in der Oxidationsstufe +I. Besonderes Interesse galt neben dem präparativen Zugang zu Phosphinato-Komplexen des Rheniums, bei dem sich zwei Wege als besonders geeignet erwiesen, einem Vergleich dieser Verbindungen bezüglich ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse mit entsprechenden, schon bekannten Thio- und Dithiophosphinato-Komplexen.
So erhält man Diorganylphosphinato-Komplexe mit Hilfe der Silbersalzmethode thermisch aus Rhenium(I)-Verbindungen wie Brompentacarbonylrhenium und Silberdiorganylphosphinaten:

$$2\ BrRe(CO)_5 + 2\ R_2PO_2Ag \longrightarrow [R_2PO_2Re(CO)_4]_2 + 2\ CO + 2\ AgBr$$

$$n\ BrRe(CO)_5 + n\ R_2PO_2Ag \longrightarrow [R_2PO_2Re(CO)_3]_2 + 2n\ CO + n\ AgBr$$

Infolge der Redoxempfindlichkeit des Silberdimethylphosphinats gelingt diese Reaktion nicht für $R = CH_3$. Die Schwierigkeit kann mit Hilfe einer Photosynthese von $Re_2(CO)_{10}$ mit Dimethylphosphinsäure umgangen werden. In THF bildet sich dabei ein polymeres Tricarbonyl(dimethylphosphinato)rhenium(I)-THF-Addukt:

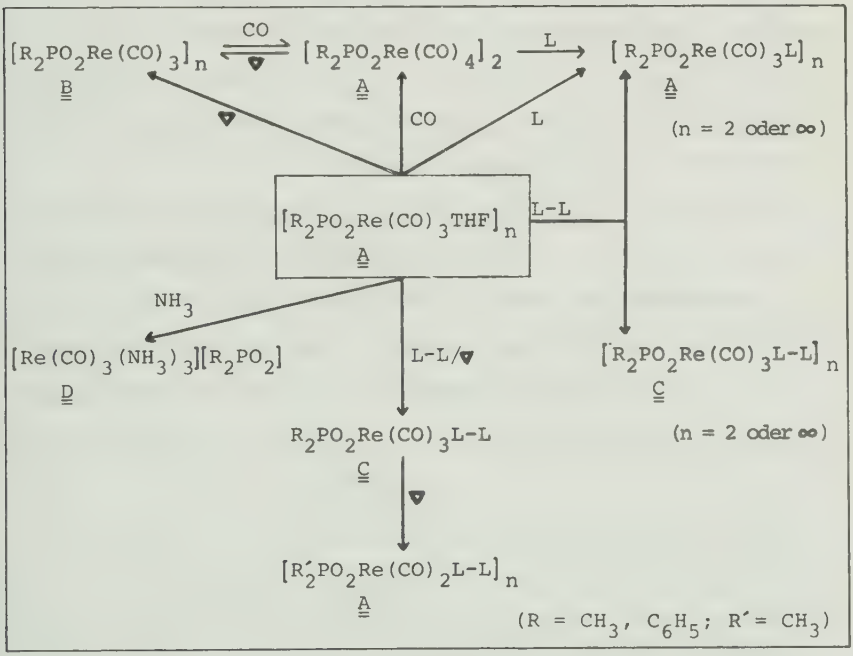
$$n/2\ Re_2(CO)_{10} + n\ R_2PO_2H \xrightarrow[THF]{h\cdot\nu} [R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n/2\ H_2 + 2n\ CO$$

$(R = CH_3,\ C_6H_5)$

Das Verfahren zeichnet sich durch große Spezifität und allge-

meine Anwendbarkeit aus, da auf diesem Wege auch die Phenylverbindungen in guter Ausbeute entstehen.

Als Schlüsselverbindungen für die Synthese anderer Phosphinato-Komplexe des Rheniums nehmen die THF-Addukte eine gewisse Sonderstellung ein (vgl. Schema):



Insgesamt lassen sich vier verschiedene Strukturprinzipien feststellen:

A : zweizähnig intermolekular verbrückende Phosphinat-Liganden (O,O'-Verknüpfung)

B : zweizähnig verbrückende Phosphinat-Liganden mit zwei- und dreibindigem Sauerstoff

C : einzähnige Koordination des Phosphinat-Liganden (O-Verknüpfung)

D : Verdrängung des Phosphinat-Liganden aus der Koordinationssphäre des Rheniums

Im Gegensatz zu den Dithio- und Thiophosphinato-Derivaten sind Chelat-Komplexe des Typs $R_2PO_2Re(CO)_4$ nicht gefunden worden. Die Tendenz dazu hat sich bereits beim Übergang von den sehr stabilen $R_2PS_2Re(CO)_4$- zu den labilen $R_2POSRe(CO)_4$-Verbindungen angedeutet. Der Phosphinat-Ligand kann nur dimere Tetracarbonyl-Komplexe bilden.

Für das dimere $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ zeigt die Kristallstrukturbestimmung eine Verknüpfung der beiden Rheniumatome über zwei Phosphinat-Liganden in Form eines nicht ebenen zentrosymmetrischen Achtrings. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle mit den Abmessungen: a = 1o,o9 , b = 12,21 , c = 19,o9 Å ; α = 126,89° , β = 114,78° , γ = 76,1o° .

Die Triphenylphosphin-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ (Typ A) besitzen für R = CH_3 und C_6H_5 identische Strukturen. Ihr dimerer Charakter ließ sich jedoch infolge ihrer, für eine Molmassenbestimmung zu geringen Löslichkeit und der für die Aufnahme von Massenspektren nicht ausreichenden Flüchtigkeit, nicht beweisen. Entsprechendes gilt auch für die diphos-Komplexe $[R_2PO_2Re(CO)_3diphos]_n$, die sich für R = CH_3 und C_6H_5 in ihren Strukturen erheblich unterscheiden. In der Methylverbindung übernimmt $(CH_3)_2PO_2^-$ (entspr. A) eine verbrückende Funktion, diphos ist einzähnig an das Rhenium koordiniert.

Bei der Phenylverbindung wird die Verknüpfung der Rheniumatome durch diphos hergestellt, während die $(C_6H_5)_2PO_2^-$-Reste jeweils einzähnig an das Rhenium gebunden sind (Typ C).

In den monomeren Komplexen $R_2PO_2Re(CO)_3$diphos sind die $R_2PO_2^-$-Reste entsprechend C gebunden. Damit gelang es erstmalig, solche Liganden einzähnig an substituierte Metallcarbonylkomplexe zu koordinieren, nachdem Versuche monomeres $R_2PO_2Re(CO)_5$ darzustellen, gescheitert sind.

Bei den Verbindungen $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (B) fällt ihre im Vergleich zu $[R_2PS_2Re(CO)_3]_2$ und $[R_2POSRe(CO)_3]_2$ große Reaktivität gegenüber nukleophilen Agentien auf, als Folge davon entstehen sofort Komplexe des Typs (A).

Eine vollständige Abspaltung des Phosphinat-Liganden unter Bildung ionischer Komplexe wird bei der Reaktion der THF-Addukte mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur beobachtet:

$$[R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + 3n\ NH_3 \longrightarrow [Re(CO)_3(NH_3)_3][R_2PO_2] + n\ THF$$

Allgemein läßt sich feststellen, daß der Strukturtyp (A) ähnlich wie bei den Haupt- und Nebengruppenelement-Verbindungen mit höheren Oxidationsstufen auch bei Komplexen mit niedrigen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle das dominierende Verknüpfungsprinzip der Diorganylphosphinat-Liganden darstellt.

1) J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. 71, 284 (1959).
2) G. THIELE und G. LIEHR, Chem. Ber. 1o4, 1877 (1971).
3) G. LIEHR, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 197o.
4) E. LINDNER, R. GRIMMER und H. WEBER, J. Organometal. Chem. 23, 2o9 (197o); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 639 (197o).
5) E. LINDNER und R. GRIMMER, J. Organometal. Chem. 25, 493 (197o).
6) J. A. COHEN und F. BASOLO, Inorg. Chem. 3, 1641 (1964).
7) W. HIEBER und M. GSCHEIDMEIER, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).
8) E. LINDNER und H. WEBER, Z. Naturforsch. 24b, 14o2 (1969).
9) E. LINDNER und R. GRIMMER, J. Organometal. Chem. 31, 249 (1971).
1o) T. KRUCK und M. NOACK, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).
11) T. KRUCK, M. HÖFLER und M. NOACK, Chem. Ber. 99, 1153 (1964).
12) G. LA MONICA, S. CENINI, E. FORNI, M. MARASSERO und G. ALBANO, J. Organometal. Chem. 112, 297 (1976).
13) W. K. DEAN, G. L. SIMON, P. TREICHEL und L. F. DAHL, J. Organometal. Chem. 5O, 193 (1973).
14) E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK, J. Organometal. Chem. 29, 283 (1971).
15) E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK, J. Organometal. Chem. 34, 195 (1972).
16) G. THIELE, G. LIEHR und E. LINDNER, Chem. Ber. 1o7, 442 (1974).
17) W. HIEBER und W. ROHM, Chem. Ber. 1o2, 2787 (1969).
18) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, J. Organometal. Chem. 47, 133 (1973).
19) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, Z. Naturforsch. 28b, 113 (1973).
2o) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, Chem. Ber. 1o7, 442 (1974).
21) H. E. PODALL und T. L. IAPALUCCI, J. Polymer. Sci. B1 (9), 457 (1963).
22) G. E. COATES und R. N. MUKHERJEE, J. CHEM. SOC. 1295 (1964).
23) B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, J. Organometal. Chem. 35, C7 (1972).
24) B. SCHAIBLE, W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 4o3, 289 (1974).

25) J. WEIDLEIN und W. SCHAIBLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 176 (1971).
26) H. OLAPINSKI, B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, J. Organometal. Chem. 43, 1o7 (1972)
27) P. COLAMARINO, P. L. ORLIOLI, W. D. BENZINGER und H. D. GILLMAN, Inorg. Chem. 15, 8oo (1976).
28) B. EBERWEIN und J. WEIDLEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 42O, 229 (1976).
29) G. E. COATES und D. S. GOLIGHTLY, J. Chem. Soc. 2523, (1962).
3o) F. GIORDANI, L. RANDACCIO und A. RIPAMONTI, Chem. Commun. 1967, 19.
31) F. GIORDANI, L. RANDACCIO und A. RIPAMONTI, Chem. Commun. 1239 (1967).
32) B. P. BLOCK, J. SIMKIN und R. OCONE, J. Am. Chem. Soc. 84, 1749 (1962).
33) C. E. WILKES und R. A. JACOBSON, Inorg. Chem. 4, 99 (1965).
34) H. D. GILLMAN, Inorg. Chem. 11, 3124 (1972).
35) G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Vol.6, 121, Wiley-Interscience, New-York 1973.
36) D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 135O.
37) J. GOUBEAU und G. WENZEL, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), Neue Folge 45, 31 (1965).
38) I.-P. LORENZ, E. LINDNER und W. REUTHER, Chem. Ber. im Erscheinen
39) R. A. NYQUIST, J. Mol. Structure, 2, 11 (1968).
4o) E. LINDNER und H. BERKE, Z. Naturforsch. 27b, 767 (1972).
41) D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Cryst. A24, 321 (1968).
42) G. SHELDRICK, Cambridge 1976.
43) N. F. GAPOTCHENKO, N. V. ALEKSEV, N. E. KOLOBOVA, K. N. ANISINOV, J. A. RANOVA und A. A. JOHANSSON, J. Organometal. Chem. 35, 319 (1972).
44) W. C. HAMILTON, Acta Cryst. 12, 6o9 (1959).
45) J. C. GOAN, C. H. HUETHER und H. E. PODALL, Inorg. Chem.2, 1o78 (1963).
46) W. STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 (1964).

47) E. LINDNER und H. BERKE, J. Organometal. Chem. 39, 145 (1972).
48) E. LINDNER und H. BERKE, J. Organometal. Chem. 72, 197 (1974).
49) H. BEHRENS und P. PÄSSLER, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 132 (1969).
5o) D. E. EDWARDS und J. MASHALSEA, J. Organometal. Chem. 96, C5O (1975).
51) H. C. KAUFMANN, Handbook of Organometallic Compounds, D. van Nostrand Company Inc. Princeton 1961, Seite 1514.
52) E.W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 1501.
53) E. W. ABEL, G. B. HARGREAVES und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1958, 3149.
54) H. REINHARDT, D. BIANCHI und D. MÖLLE, Chem. Ber. 9o, 1656 (1957).
55) loc. cit.
56) DAS. 1o44813 (1957), Farbwerke Hoechst, Erf.: L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL; Chemical Abstracts 12o57, (1959).
57) K. ISSLEIB und D.-W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 3175 (1959).
58) B. WURTZSCHMITT, Chemikerzeit. 74, 27 (195o).
59) H. H. WILLARD und L. R. PERKINS, Anal. Chem. 25, 1934 (1953).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, J. Gelinek, G. Häfelinger, R. Hamm, W. Hevers, S. Kemmler-Sack, H. Kessler, G. Kortüm, W. Kraus, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer, F. F. Seelig, J. Strähle, H. Stegmann, E. Stumpp, H. Suhr, W. Zeil

LEBENSLAUF

Hans-Henning Oetjen,

geboren am 1o.1.1949 in Köln als Sohn des Physikers Dr.Georg-Wilhelm Oetjen und seiner Ehefrau Wilhelmine, geborene Hoffmeister.

Schulbesuch

1955 bis 1959 Volksschule Köln Bayenthal

1959 bis 1967 Staatliches Friedrich-Wilhelm-Gymnasium in Köln, Reifezeugnis vom 4.7.1967

Studium

Beginnend mit dem Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen, Abschluß der Diplomchemiker-Vorprüfung am 29.1o.197o, Diplomchemiker-Hauptprüfung im Mai 1973.

Die Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchungen über den Reaktionsablauf bei der Einwirkung von Diorganyldithiophosphinsäuren auf Bromrheniumcarbonyl-Systeme" wurde in der Zeit vom 1.6.73 bis 15.2.1974 angefertigt.

Die Dissertation schloß sich in der Zeit von Februar 1974 bis Januar 1977 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen an.

Seit Juli 1974 bin ich mit Annemarie, geb. Hecht, verheiratet.

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69